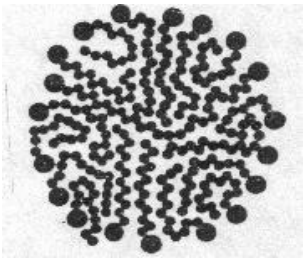
FISICOQUÍMICA DE SUPERFICIES Y COLOIDES

Curso de posgrado

Departamento de Química
Grupo de Ciencia de Superficies y Coloides



Pablo C. Schulz

-2024-

PRÓLOGO

El presente apunte fue utilizado en el Curso de Posgrado Química Coliodal, que dicté durante varios años para las carreras de Licenciatura en Química e Ingeniería Química. La idea general era crear un núcleo de propfesionales de la química coloidal, con énfasis en las sustancias tensioactivas y sus múltiples aplicaciones teóricas y especialmente técnicas e industriales. La idea era finalmente crear una especialidad o diplomatura de posgrado en coloides y sus aplicaciones, razón por la cual durante mi extensa carrera docente activa (unos 53 años) dicté varios cursos relacionados, sobre Agentes Tensioactivos (propiedades fisicoquímicas y aplicaciones, Difusión de la Luz, Emulsiones y Suspensiones, Microscopia de Luz Polarizada en Sistemas Tensioactivos, Métodos Electroquímicos De Estudio En Surfactantes, Metodología de la Investigación, etc., todos ellos escritos a partir de trabajos originales. Estos cursos no sólo fueron dictados en la UNS, sino también en otras universidades, tales como la U. N. de Tucumán, las U. de Guadalajara (México), La U. del País Vasco (España) y la U. de Tecnología de Compiègne (Francia). Sin embargo, aunque tuve éxito en formar varios doctorandos en la especialidad, y en interesar a gente de otras universidades en aplicar estos conocimientos, he fracasado en el intento de crear la especialidad o dipliomatura en Ciencia Coloidal. Porque una empresa de este tipo no puede depender de una sola persona sino de un equipo que mantenga el testigo mientras los protagonistas se renuevan. Y cuando empecé a tratar de convencer a las personas que participaran en el proyecto, encontré que nadie quería un trabajo extra que no aumentara su sueldo. Cuando finalmente debí dejar de investigar y dar clases debido a una discapacidad visual, el Grupo y el Laboratorio de Química de Superficies y Coloides se disolvieron. Así que, en mi jubilación, estoy preparando esos cursos para colgarlos en el repositorio de la Biblioteca Central de la UNS a fin de que sirvan de ayuda a quienes se interesen en el tema.

El presente trabajo es fundamental para iniciarse en la Ciencia de Coloides e Interfases, y debería ser estudiado antes de encarar conocimientos más específicos, puesto que provee los conocimientos teóricos básicos para comprender todo lo demás y no ser un mero repetidor de recetas. Está basado en uno de los mejores libros del tema, Schukin E.D., Pertsov A.V., Amélina E.A., Química Coloidal, MIR, Moscú (1988) Desgraciadamente, con la desaparición de la Editorial Mir al colapsar la Unión Soviética, es muy difícil conseguirlo ahora. De todos modos, está escrito con varios inconvenientes para el público occidental, como el uso de una nomenclatura inusual (por ejemplo, a la energía libre de Gibbs se la denomina “potencial termodinámico isotérmico-isobárico”, lo que es estrictamente correcto pero alejado de lo que estamos acostumbrados), la carencia de subdivisiones didácticas, p. ej., un capítulo de 30 hojas tenía sólo dos subtítulos, y el uso de frases extremadamente largas, lo que hacía imposible al terminar uno de los apartados acordarse de cómo había empezado. Otro problema era que el traductor, que manejaba un excelente castellano, evidentemente no era hispanohablante nativo, por lo que a veces mostraba un desconocimiento de ciertas sutilezas del lenguaje. Por ejemplo, se dice que un enlace químico es sólido (lo que da sensación de rigidez), cuando mdebía haber dicho que era fuerte, *i.e*., difícil de romper. Y en una frase se dijera exactamente lo opuesto de lo que debía decir. Todo esto dificultaba grandemente el estudio. así que debí prácticamente editarlo y además agregar información procedente de otras fuentes o mi propia experiencia.

Este trabajo es un apunte para estudio, por lo que, a diferencia de un libro de texto normal, me he tomado algunas licencias, como enfatizar los aspectos sobre los cuales se debe prestar atención y repetir figuras y ecuaciones para evitar tener que retroceder para consultar alguna de estas en medio de una discusión.

IN MEMORIAM

Dedico este trabajo a la memoria de mi Director de Tesis, que me introdujo en el fascinante mundo de los coloides, el Profesor Titular Consulto de Fisicoquímica Dr. Alberto León Mario Lelong, PhD (Washington University)

EL AUTOR

El autor del apunte es Pablo Carlos Schulz, Licenciado en Química, Licenciado en Biooquímica y Doctor en Química. Nativo de Bahía Blanca, cursó todos sus estudios en esta ciudad (secundarios en el Colegio Nacional y universitarios en la Universidad Nacional del Sur (UNS). Desarrolló toda su carrera docente y científica en la UNS, desde ayudante de Docencia hasta Profesor Titular en el Área IV Fisicoquímica del Departamento de Química. También fue profesor en la Facultad Regional Bahía Blanca de la Universidad Tecnológica Nacional. Al jubilarse en 2013 siguió dictando cursos de grado y posgrado y realizando investigaciones en calidad de Profesor Extraordinario Consulto, hasta dejar de hacerlo en 2022 por la conjunción de la pandemia de COVID y una reducción de su capacidad visual, tras 53 años de actividad científica y académica. Su investigación se desarrolló en la Química de Superficies y Coloides, principalmente en sistemas con sustancias tensioactivas (surfactantes). Es autor de 162 artículos científicos, 11 publicaciones en actas de congresos, 10 publicaciones de divulgación, 5 libros, y 5 capítulos de libros. Dirigió 11 tesis doctorales y dos de maestría. Ha sido profesor invitado en las universidades de Guadalajara (México), del País Vasco (España), de Tecnología de Compiègne (Francia), Complutense de Madrid (España) entre otras nacionales y extranjeras.

Dr. Pablo Carlos Schulz Becker
Profesor Extraordinario Consulto
Fisicoquímica
Noviembre 2024

-0-

FISICOQUÍMICA DE SUPERFICIES Y COLOIDES

1.-Introducción

La química de superficies y coloides moderna es una rama importante de la ciencia química que estudia las propiedades de la materia en estado de dispersión, así como los fenómenos superficiales en los sistemas dispersos.

Se denomina ***disperso*** un sistema bi- o polifásico, es decir, un sistema heterogéneo en el cual por lo menos una de las fases está representada por partículas muy pequeñas, alguna(s) de cuyas dimensiones (por ejemplo, de fracciones de micrón), sin embargo, superan considerablemente las moleculares. Tales partículas son ***de fase*** con características mecánicas (reológicas) y fisicoquímicas inherentes a la fase dada y con un límite explícitamente manifiesto con respecto al medio circundante.

El conjunto de los grados de dispersión que examina la química coloidal moderna es muy amplio. Por una parte, los sistemas ***altamente dispersos*** con partículas de dimensiones desde varias decenas de Ångströms hasta aproximadamente fracciones de micrón, (es decir, fuera del poder de resolución de los microscopios ópticos ordinarios), en la acepción tradicional, los sistemas "dispersos coloidales" para los cuales es característica la participación activa de las partículas en el movimiento browniano, con los fenómenos cinético-moleculares que origina (difusión, ósmosis). Para estos sistemas la superficie interfasial[1] específica A_1 puede ser de decenas a centenares de metros cuadrados por gramo de fase dispersa. Por otra parte, están los sistemas con partículas desde un micrón o más grandes, o sea, con superficie específica $A_1 \leq 1$ m^2/g que se pueden denominar, de modo convencional, ***gruesamente dispersos,*** aunando bajo este concepto también un conjunto muy amplio, por ejemplo, desde polvos finos hasta la grava.

Conforme al estado físico de la fase dispersa y del medio de dispersión, para los sistemas bifásicos son posibles las siguientes 9 (o, estrictamente hablando, 8) combinaciones que se representarán por ahora tan sólo mediante varios ejemplos insertados en la **Tabla 0-1.**

Tabla 0-1

Sistemas dispersos bifásicos con diferente estado físico de la fase dispersa y del medio de dispersión

Medio de dispersión	Sólido	Líquido	Gaseoso
Fase dispersa			
Sólida	5.-Sól-1/Sól-2	2.-Sól/Líq	3.-Sól/gas
Líquida	6.-Líq/Sól	1.-Líq-1/Líq-2	4.-Líq/Gas
Gaseosa	7.-Gas/Sól	8.-Gas/Líq	9.-

La explicación de la tabla es la siguiente:

1. Gotas de un líquido en otro: dispersiones del tipo $Líq_1$:$Líq_2$; son ***emulsiones*** de todo tipo: leche, látex, petróleo crudo, etc. (**Figura 0-1)**

[1] Existe cierta controversia sobre si se escribe “interfasial”, refiriéndose al límite entre dos fases, o “interfacial”, derivado del inglés, entre dos caras.

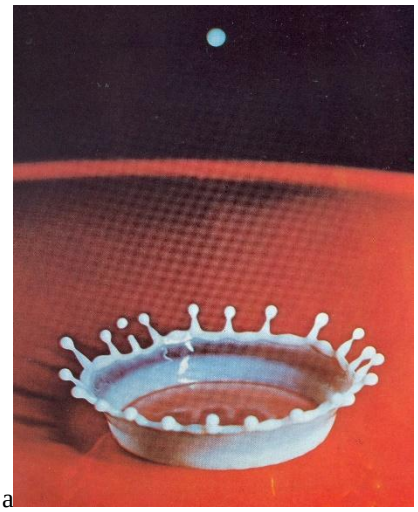
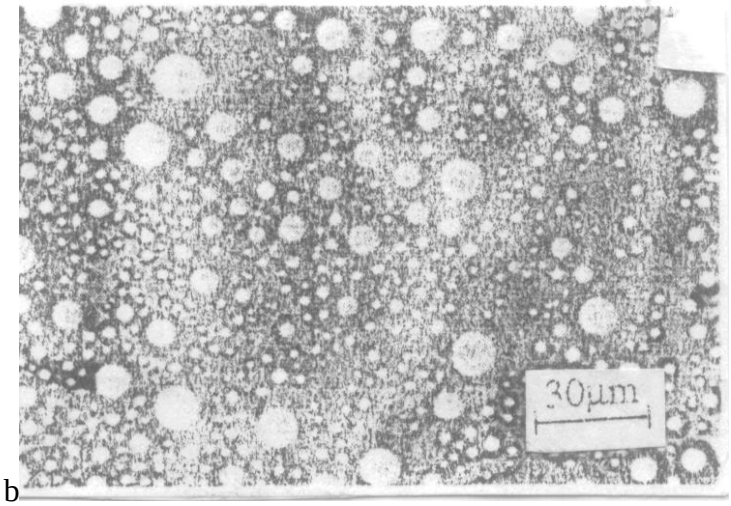
a  b 

Figura 0-1: Ejemplo de dispersiones de líquido en líquido, (a) impacto de una gota de leche. La leche es una emulsión de aceite en agua. La forma de la gota y del impacto está regida por fuerzas que se estudian en fisicoquimica coloidal. (b) Microfotografía óptica de una emulsión de aceite en agua.

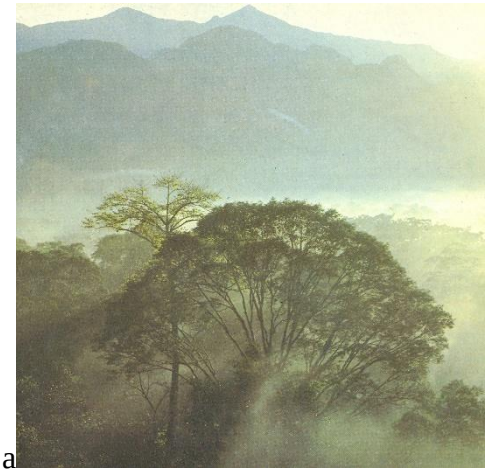
2. Sistemas altamente dispersos con la fase dispersa sólida y el medio de dispersión líquido, se denominan ***soles***, cuando la concentración de la fase dispersa no es grande (cuando las partículas se encuentran aisladas): es un ejemplo de sistema ***disperso libre,*** y ***geles***, cuando la concentración de la fase dispersa es alta y las partículas se agregan formando un sistema ***disperso conexo***. En el caso de dispersiones gruesas del tipo Sól:Líq se diferencian ***suspensiones*** de concentración relativamente pequeña, y ***pastas*** o ***barros*** altamente concentradas (**Figuira 0-2).**

b

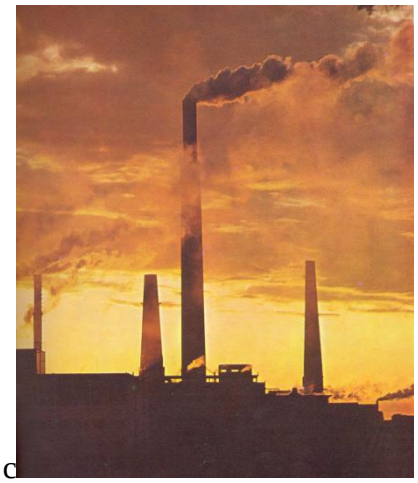
Figura 0-2; Ejemplo de sistemas de sólido disperso en líquido: bisonte de arcilla del paleolítico en una caverna de Francia,

3 y 4. Los sistemas dispersos con medio de dispersión gaseoso (en la mayoría de los casos se trata del aire) se reúnen en el concepto general *de* ***aerosoles.*** A éstos pertenecen las dispersiones del tipo Sól:Gas: ***polvos, humos y particulas pulverulentas*** (dependiendo de su grado de dispersión), y del tipo Líq:Gas: ***nieblas***. Los humos incluyen con frecuencia fases dispersas de ambos tipos, denominados humoniebla o *smog*[2]. Ejemplo de sistema disperso del tipo Sól:Gas son los cirros, y del sistema Líq:Gas, los cúmulos. Otros ejemplos se muestran en la **Figura 0-3.**

[2] Expresión proveniente del inglés *smoke* b(humo) + *fog* (niebla)

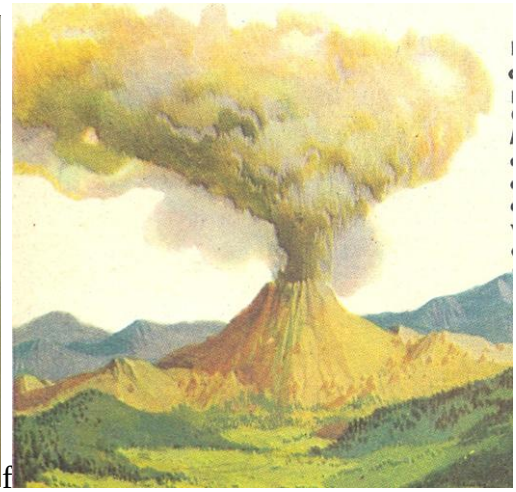
a 

b

c 

d

e

f 

g

h

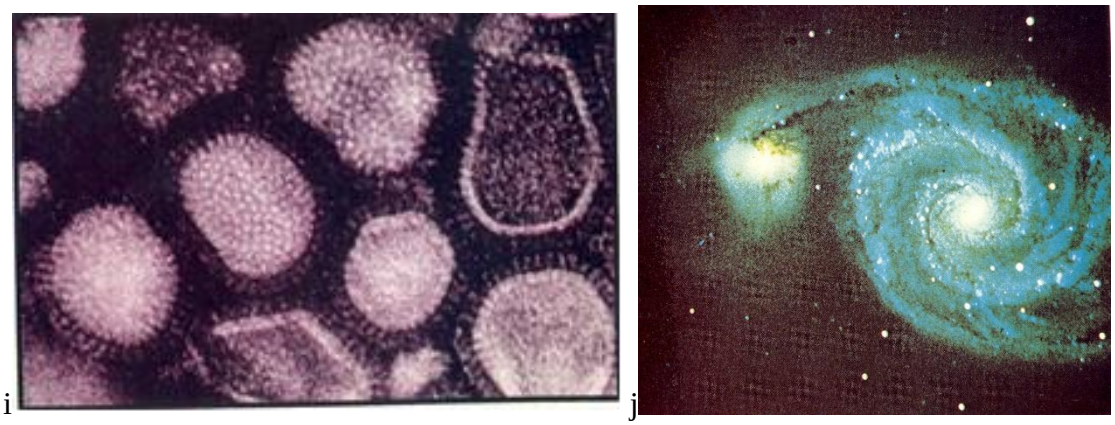


Figura 0-3: Ejemplos de dispersiones con fase continua gaseosa. (a) Niebla, (b) nubes, (c) humoniebla o *smog*, (d) *smog* en Chicago, (e) *smog* en New York, (f) humo volcánico, (g) humo de señalización de colores, (h) microfotografía de polvo atmosférico, compuesto de sales marinas, polvo, materia orgánica y humo de origen humano, (i) virus de la gripe, (j) nebulosa, compuesta principalmente de polvo interestelar,

5. Un ejemplo clásico del sistema disperso del tipo $Sól_1$:$Só1_2$ es el llamado vidrio rubí (sol altamente disperso de oro). Al mismo tiempo, esta categoría de la tabla está representada con abundancia por todo tipo posible de rocas, materiales de construcción, diversas aleaciones y materias plásticas (**Figura 0-4**).

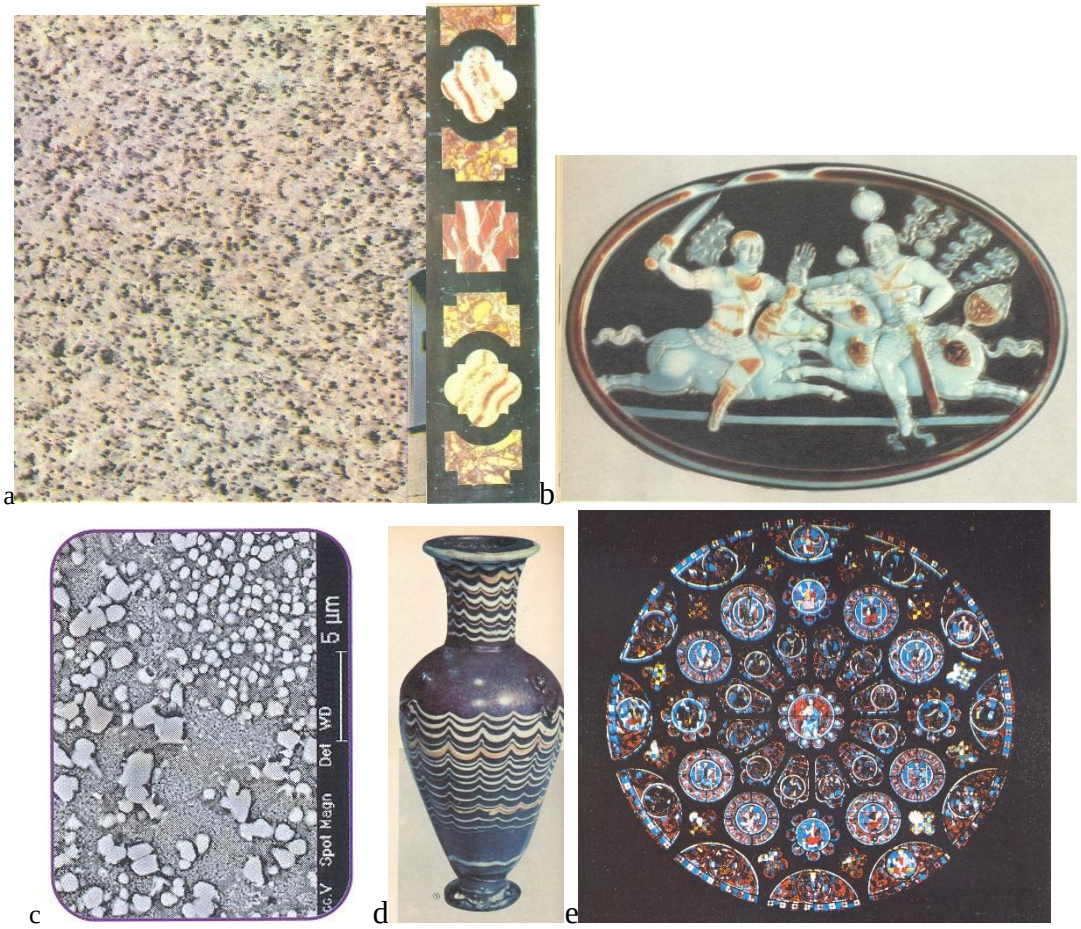
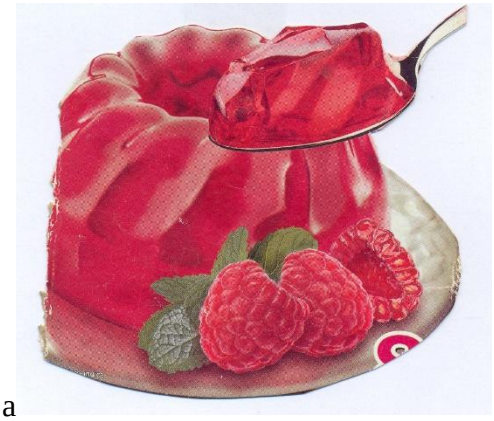


Figura 1-4: Sistemas de sólido disperso en sólido (a) granitom y otras rocas (b) un camafeo sasánida, (c) miocrofotografía electrónica de una aleación, (d) vidrio de colores, (e) vitral de una catedral medieval.

6. Pertenecen a las dispersiones del tipo Líq:Sól terrenos y suelos húmedos, así como tejidos de los organismos vivos estructurados por células, geles (**Figura 0-5**)

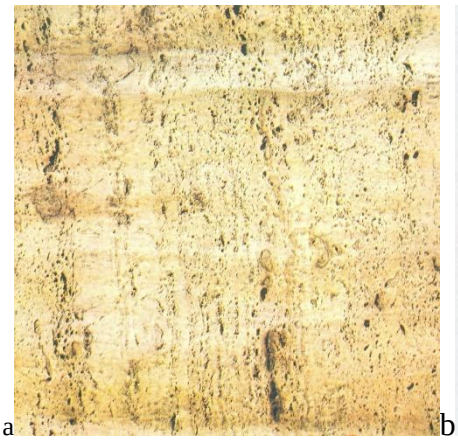


a

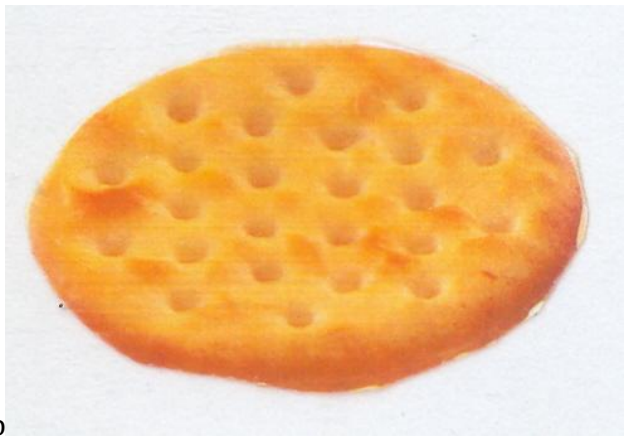
b

Figura 0-5: Sistemas de líquido disperso en sólido, (a) gelatina comestible, (b) hermosos sistemas biológicos

7. Las dispersiones del tipo Gas:Sól son diversos materiales porosos naturales y artificiales: hormigón alveolar, plásticos celulares, piedra pómez, pan, esponjas, espumas sólidas, diferentes sorbentes y catalizadores (**Figura 0-6**).



a

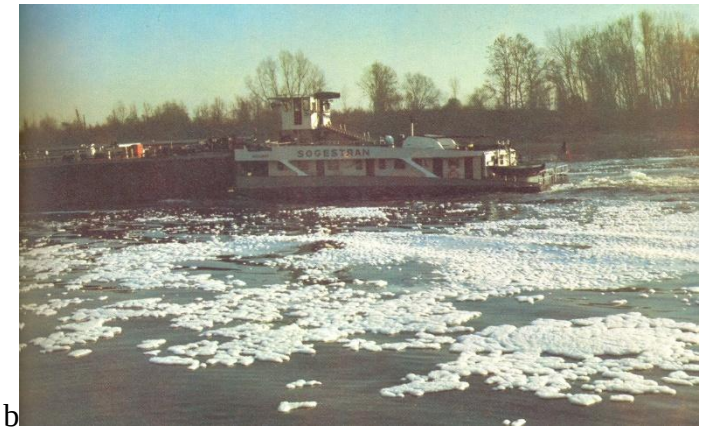


b

Figura 0-6: Ejemplo de sistemas de gas disperso en sólido, (a) travertino, (b) una pizza,

8. Un ejemplo del sistema disperso del tipo Gas:Líq lo representa el líquido que comienza a hervir. Las dispersiones altamente concentradas de este tipo son las ***espumas*** (**Figura 0-7**).

a



b

Figura 0-7: Ejemplo de gases dispersos en líquidos. (a) espuma para apagar incendios de aviones, (b) contaminación de espumas de detergentes en el Rin.

9. Generalmente, las mezclas de gases son sistemas homogéneos. No obstante, incluso en este caso es necesario tomar en consideración la microheterogeneidad específica debida a las fluctuaciones de densidad. Precisamente por la existencia de fluctuaciones de densidad y por la dispersión de la luz en éstas se explica el color azul del cielo: si la atmósfera fuese

completamente homogénea "ópticamente vacía", el cielo resultaría negro.

Estos ejemplos de temas que interesan al curso demuestran que el estado de dispersión debe calificarse como el más difundido de la materia: en la naturaleza, en la vida cotidiana, en la tecnología química, en la industria en su totalidad y en la agricultura.

En la **Figura 0-8** se muestran algunos ejemplos de aplicaciones de los sistemas coloidales.

Figura 0-8; Ejemplos de aplicaciones de coloides y de los conocimientos discutidos en este curso. (a) productos de cosmética: cremas, emulsiones, suspensiones, pastas, polvos, perfumes, champú, jabones …, (b) Industria alimentaria: vegetales, carnes, cremas, manteca (mantequilla), aceites saborizantes, pan, bebidas. (c) productos de limpieza: detergentes, jabón, (d) otros: petroquímica: desemulsificación, extracción mejorada del petróleo, pinturas, tintas, flotación, teñido, materiales compuestos, etc., (e) Arte: fragmento de la ronda nocturna de Rembrandt y pintura mural micénica.

2.-Importancia de la subdivisión de las partículas dispersas

En los sistemas dispersos las propiedades dependen del grado de subdivisión de la fase dispersa. Ésta se caracteriza por el área específica, es decir, el área que tiene el material por unidad de volumen o de masa. Como se verá, las propiedades de

las moléculas que están en la superficie de un material son diferentes de las que tienen en esas moléculas en el interior del mismo.

La característica común de los sistemas dispersos es una alta área específica, definida como A_{esp} = área por unidad de volumen o área por unidad de masa.

¿Por qué esto es importante? En el proceso de subdivisión de, por ejemplo, un cubo de 1 cm^3 **(V. Figura 0-9):**

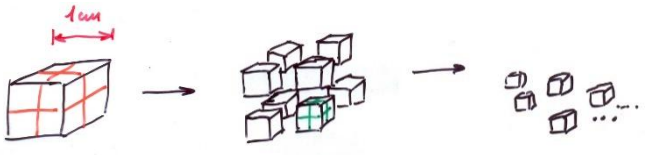


Figura 0-9: El proceso de subdivisión de un cubo de 1 cm^3.

El cubo inicial tenía un área de 6 cm^2 y un volumen de 1 cm^3, de modo que A_{esp} = 6 cm^2/1 cm^3 = 6 cm^{-1}. Se lo divide en 8 cubitos de 0,5 cm de lado, con lo que, v = 1 cm^3, y $A_{esp} = 8x6x(0,5)^2 = 12$ cm^{-1}. Se vuelve a subdividir a los cubitos por la mitad, ahora hay 64 cubitos de 0,25 cm de lado, con lo que A_{esp} = 64 cm^{-1}. prosiguiendo la subdivisión tendremos 10^{15} cubitos de 1 micrón de lado, A_{esp} = 60 m^{-1}, luego con 10^{18} cubitos de 10 nm de lado, A_{esp} = 600 m^2, luego 10^{21} cubitos de 1 nm de lado, ¡donde A_{esp} = 6000 m^{-1}!

Es decir, las propiedades superficiales prevalecen sobre las propiedades en masa. ¿Por qué esto establece una diferencia? Supongamos un cubo de 1 cm^3 compuesto de átomos cúbicos de 0,2 nm de lado. los que están en la superficie son

$$\frac{6\ cm^2}{4\ Å^2 x(10^{-16}\ cm^2/\ Å^2)} = 1,5x10^{16}\ \text{átomos}$$

mientras que los que están en el interior son

$$\frac{1\ cm^3}{8\ Å^3 x(10^{-24}\ cm^3/\ Å^3)} - 1,5x10^{16} = 7,5x10^{23}\ \text{átomos}$$

de modo que

$$\frac{\text{átomos en el interior}}{\text{átomos en la superficie}} = \frac{7,5x10^{23}}{1,5x10^{16}} = 50.000.000$$

Ahora supongamos que separamos el cubo en 10^7 láminas de 1 nm (10 Å) de espesor y 1 cm^2 de cada lado. La **Figura 0-10** es una de las láminas:

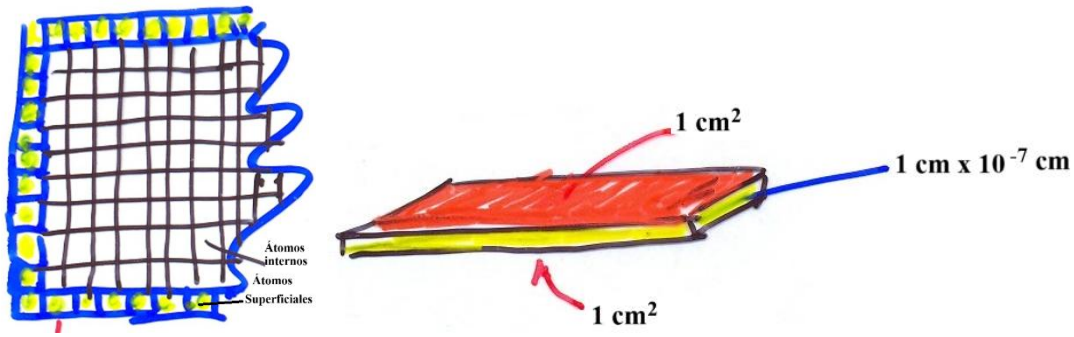


Figura 0-10; Una lámina de 1 cm de lado y 1 nm, de espesor.

Aquí, área especifica = $10^7 x(2\ cm^2 + 4x10^{-7}) = 2x10^7\ cm^{-1}$ y

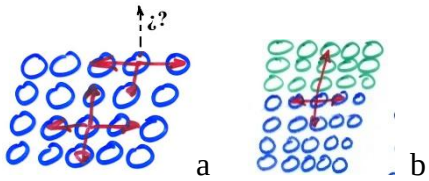
$$\text{Átomos en la superficie} = \frac{2x10^7\ cm^2}{4x10^{-16}\ cm^2} = 5x10^{22}$$

Átomos en el interior = $7,5x10^{23}-5x10^{22} = 7x10^{23}$

$$\frac{\text{átomos interior}}{\text{átomos superficie}} = \frac{7x10^{23}}{5x10^{22}} = 14$$

Entonces, si los átomos o moléculas que están en la superficie tienen propiedades diferentes que las de los que están en el interior de la fase, al aumentar el área específica comenzarán a predominar las propiedades superficiales sobre aquéllas en masa. ¿Son diferentes las propiedades de los átomos o moléculas de la superficie? ¿por qué?

Una molécula del interior (V. **Figura 0-11**) sufre interacciones con las moléculas vecinas en todas direcciones en forma homogénea.



a b

Figura 0-11: desbalance de interacciones sobre las partículas en la superficie de una fase condensada, (a) contra vacío o aire, (b) contra una fase condensada diferente.

La molécula de la superficie condensada-vacío o aire sufre interacciones hacia los costados y hacia el interior, pero no (o muy poca) hacia fuera de la interfase. Las interacciones en la interfase entre moléculas de distinto tipo son diferentes que en el interior de cada una de las fases condensadas en contacto entre moléculas similares.

En consecuencia, se produce un desequilibrio de energía entre las moléculas de la superficie o interfase y el interior o masa de la fase. Las moléculas de la superficie tienen más energía que las del interior. Para disminuir la energia del sistema hay que disminuir el área específica al mínimo compatible con el volumen total. Dejado libremente el material debe adoptar la forma esférica, que a igualdad de volumen tiene menor área. Así, un cubo de 1 cm^3 tiene un A_{esp} = 6 cm^{-1}, mientras que una esfera del mismo volumen tiene un A_{esp} = 4,84 cm^{-1}. Todo esto se analizará en mayor detalle más adelante.

3.-Influencia de la Naturaleza de las Interfases

En cualquier sistema heterogéneo, en particular, en los altamente dispersos, la naturaleza de las fronteras entre las partículas de la fase dispersa y el medio de dispersión (interfase), así como la estructura molecular de estas fronteras y las interacciones fisicoquímicas en las mismas, determinan numerosos fenómenos y procesos característicos para el sistema. Estos son:

a) en primer lugar, todos los fenómenos multifacéticos de ***humectación*** que se pueden observar en los capilares de los suelos y de las plantas, cuando se aplican recubrimientos, se eliminan por lavado las impurezas de las superficies en los procesos de flotación, etc.

b) todos los ***procesos de creación de una nueva fase*** -que en las etapas iniciales siempre es altamente dispersa- en condiciones de metaestabilidad de la fase inicial (fase madre): en los procesos meteorológicos y geológicos, en la metalurgia, en el curso de solidificación de las sustancias aglutinantes minerales, ete.

c) todas las manifestaciones de ***adhesión*** -adherencia de las superficies- tanto de partículas pequeñas, como de partes de superficies macroscópicas: en los procesos de fricción en los componentes de máquinas y mecanismos (así como en las articulaciones de los animales), durante el proceso de dispersión, o sea, trituraciones gruesa y fina de diferentes materiales, en el curso de conformación de estructuras espaciales creadas por las partículas de la fase dispersa, por ejemplo, de suspensión arcillosa; etc.

4.-Topología

Para que un material tenga características coloidales, basta con que una dimensión tenga tamaño coloidal (1 a 10 nm). Los coloides clásicos tienen las tres dimensiones de tamaño coloidal, como las células, virus, sol de oro; pueden tener dos dimensiones de tamaño coloidal, y una puede ser macroscópica, como filamentos, proteínas, ácidos nucleicos, virus del mosaico del tabaco, micelas cilíndricas; o sólo una dimensión coloidal y las otras dos puyeden ser macroscópicas: membranas celulares, cristales líquidos laminares (**Figura 0-12).**

a b c

Figura 0-12: Sistemas coloidales. (a) con las tres dimensiones de tamaño coloidal, ej. micripartículas de TiO_2, (b) filamentos, con dos dimensiones coloidales y una macroscópica, (d) láminas con una sola dimensión de tamaño coloidal, como membranas celulares o cristales líquidos lamelares.

5.-Clasificación de los Sistemas Dispersos

Por el carácter de las interacciones moleculares en la superficie de separación de las fases todos los sistemas dispersos pueden dividirse en dos grandes grupos. Son, por una parte, los sistemas ***liófilos***[3] para los cuales es característico un alto grado de afinidad entre la fase dispersa y el medio de dispersión y, consecuentemente, de compensación de los enlaces en la superficie de separación, *i.e.*, el carácter suave de la superficie de separación; tales sistemas coloidales, por ejemplo, emulsiones críticas, micelas de surfactantes, soluciones de proteínas, etc., pueden formarse espontáneamente y muestran plena estabilidad termodinámica, tanto con respecto a la agregación en macrofases, como con respecto a la dispersión hasta dimensiones moleculares de las partículas. Por otra parte, están los diversos sistemas ***liófobos***[4] -coloidales y de dispersión gruesa- en los cuales la fase dispersa y el medio de dispersión tienen menor afinidad, y la diferencia entre la composición química y estructura de las fases colindantes se manifiesta en el carácter no compensado de las fuerzas superficiales (en el exceso de energía) en el límite interfasial. Estos sistemas son termodinámicamente inestables y requieren una estabilización especial. A éstos pertenecen todos los aerosoles, espumas, numerosas emulsiones, soles, etc. Entre unos y otros sistemas no se puede trazar una divisoria nítida, hay maneras de pasar un sistema determinado de uno a otro tipo de coloide, razón por la cual se ofrece la posibilidad de analizar un amplio conjunto de estados intermedios.

6.-Aplicaciones

El estudio de los fenómenos superficiales abre el camino para regular estos fenómenos e interacciones en la naturaleza, así como para controlarlos en la técnica. Este objetivo se consigue por medio de acciones mecánicas, eléctricas y térmicas y un enorme (y creciente) inventario de sustancias tensioactivas. Estas sustancias, una vez introducidas en cantidades muy pequeñas en el interior de la fase, se concentran espontáneamente en la superficie de separación; en la formación de una monocapa[5] densa se puede hablar, en esencia, de una concentración al 100 %. Estas capas de adsorción permiten modificar radicalmente las propiedades de la superficie de separación, la interacción de las fases y los procesos que allí transcurren.

7.-Ejemplos de aplicaciones

Como ejemplos característicos pueden servir los siguientes.

1. ***Modificación en la dirección deseada de la naturaleza molecular de la superficie de separación de las fases como resultado de adsorción de las sustancias tensioactivas***. Se trata de: ***hidrofilización*** de las superficies (cuando se eliminan por lavado las impurezas de grasas y de carbón, cuando se aplican pesticidas a las hojas de las plantas y a la caparazón quitinosa de los insectos, en la inundación fuera del campo, con el fin de extraer por medio de agua el petróleo residual en yacimientos que ya no expelen petróleo de forma espontánea; ***hidrofobización*** (en el tratamiento de las telas, de partículas de mena al enriquecerlas por flotación); ***oleofilización*** (de pigmentos introducidos en la pintura, de poros en la roca petrolífera cuando se pone en explotación un pozo), ***"activación"*** de distintos rellenos (incluyendo el caolín, la tiza en las gomas blancas, en el polietileno, etc.).

2. ***Regulación de los procesos químicos coloidales, es decir, microheterogéneos***, en particular. tales como ***la solubilización*** (inclusión de componentes oleosolubles en los núcleos hidrocarbonados de las ***micelas***, que son agregados de moléculas tensioactivas); así, los ácidos cólicos y sus sales facilitan el transporte y la asimilación de las grasas en el organismo. La ***adsorción***, que es la concentración, debido a la actividad superficial, de sustancias biológicamente activas en las superficies de separación de las células y en las superficies intracelulares, determina la posibilidad del desarrollo intenso de los procesos de catálisis enzimática, del metabolismo o, por ejemplo, la acción farmacológica de muchos medicamentos.

3. El papel de las interacciones fisicoquímicas en los límites interfasiales y las posibilidades de las sustancias tensioactivas en cuanto al control de éstas, se manifiesta con especial claridad en la ***regulación de la estabilidad*****:** en el establecimiento de la estabilidad y en la destrucción de los más diversos sistemas dispersos. Así, por ejemplo, las emulsiones naturales de las grasas en agua -la leche- son estabilizadas por moléculas tensioactivas de albúminas, y las emulsiones del caucho

[3] Que aman al medio dispersante.
[4] Lit. que odian al solvente.
[5] Capa que tiene el espesor de una molécula o un átomo.

natural en el látex de las plantas caucheras se estabilizan por albúminas vegetales tensioactivas. La estabilización de los sistemas dispersos con la ayuda de sustancias tensioactivas se utiliza en la polimerización de látex, en la producción de emulsoles (líquidos refrigerantes y lubricantes aplicados en forma de emulsiones acuosas) para la elaboración de metales por corte, en la preparación de dispersiones de los pesticidas, herbicidas, insecticidas y fungicidas para la agricultura, etc. Sin la estabilización con la ayuda de sustancias tensioactivas, es imposible la obtención de diferentes espumas, incluyendo espumas múltiples contra incendios. Las películas más finas, las llamadas películas negras, formadas en determinadas condiciones por soluciones de sustancias tensioactivas, poseen una estabilidad muy alta y pueden servir de modelo elemental de biomembranas.

Por otra parte, el descubrimiento del mecanismo de los fenómenos superficiales y de la adsorción proporciona los medios para una disminución brusca de la estabilidad, o sea, para ***la destrucción de los sistemas dispersos***. A este ámbito pertenecen el desemulsionamiento del petróleo natural (que incluye hasta un 50 % de agua salada); la precipitación de sistemas aerodispersos nocivos: humos y polvo, incluyendo el polvo de las rocas de silicatos que provoca graves enfermedades pulmonares, polvo explosivo como, por ejemplo, el de carbón, y, en determinadas condiciones, también el de harina, de azúcar y el originado por la elaboración de polímeros; la extracción por adsorción de impurezas durante la depuración de aguas servidas; la extinción de espumas en los campos en que éstas estorban, por ejemplo, en la producción de levaduras.

4. Un medio tensioactivo contribuye a la molienda y, especialmente, a la ***dispersión fina*** de cuerpos sólidos y materiales, así como a su elaboración por diferentes métodos de corte. En este caso se hace uso del ***efecto Rebinder:*** que facilita el desmenuzamiento de los cuerpos sólidos por disminución de la energía libre superficial por adsorción de un tensioactivo. Este fenómeno ofrece la posibilidad de una ingerencia radical en los procesos de dispersión y de elaboración. Por ejemplo, permite realizar cortes en los casos en que éstos, en general, son imposibles sin las sustancias tensioactivas, o bien, permite disminuir muchas veces el desgaste de las herramientas.

5. En muchos procesos químico-tecnológicos es insuficiente desmenuzar el material: por regla general, es necesario, además. durante un lapso considerable, poner obstáculos a las fuerzas moleculares que tienden a llevar (con disminución espontánea del exceso de energía libre de sistema) a la agregación de las partículas, o sea, a su coagulación y coalescencia. En otras palabras, es preciso realizar procesos intensos de ***desagregación, de agitación y de homogeneización***: en pinturas y barnices, en la cocción del pan, en la industria cerámica durante la preparación de las masas de catalizador, en la producción de combustibles sólidos, etc. Esta finalidad se consigue controlando los procesos de adhesión de las partículas, con una combinación óptima de las acciones mecánicas (incluyendo las vibracionales) y fisicoquímicas, es decir, recurriendo a medios y sustancias tensioactivos.

Así, por ejemplo, el hilado debe "engrasarse", lo que asegura la movilidad y la falta de aglutinación de los hilos cuando éstos se tejen. Tan sólo un lubricante activo desde el punto de vista de adsorción impide la adhesión molecular en las unidades de fricción, asegurando su funcionamiento óptimo. La adición de sustancias tensioactivas permite una ***regulación fina de los procesos de formación de estructuras*** en las suspensiones arcillosas que se aplican en los trabajos de sondeo; esta adición asegura la movilidad adecuada, o sea, una disminución de la "necesidad de agua" de los morteros de cemento y de la "necesidad de aceite" de las pinturas.

Y viceversa, el control de los fenómenos fisicoquímicos en los límites de las fases dispersas da la posibilidad de resolver problemas tales como la fijación de los terrenos (superación de la "tendencia al hundimiento" y de la formación de terrenos movedizos) o bien, el aseguramiento de una buena adhesión del asfalto a la grava y el cascote en el hormigón asfáltico.

Todos estos problemas se examinan en el presente curso, preferentemente, en el término de sus bases fisicoquímico-coloidales generales.

De este modo, el conjunto de temas y, respectivamente, de los intereses teóricos y aplicados de la fisicoquímica coloidal moderna rebasa en alto grado los marcos de los temas en su tiempo "clásicos": hermosos y multicolores soles opalescentes y geles gelatinosos, aunque estas sustancias quedan plenamente en la esfera de nuestra atención. Precisamente la coagulación de hidrosoles diluidos -representantes típicos de sistemas coloidales liófobos (*a priori* inestables)- aseguró la formación de suelos fértiles y, con ello, el nacimiento de las más antiguas civilizaciones en los valles del Tigris y del Eufrates, del Nilo y del Indo. Por otra parte, los geles representan un resultado particular de la estructuración en las disoluciones de diversos polímeros y, especialmente, de compuestos macromoleculares de origen biológico, tales como la gelatina y el colodión. (De aquí, precisamente, proviene el propio nombre ***"coloide"***, o sea, parecido a la cola; en griego **κωλλα** significa cola.)

8.-Características de la Fisicoquímica de Superficies y Coloides moderna

La fisicoquímica coloidal moderna, en tanto una rama grande e independiente de la ciencia química que estudia la materia en estado de dispersión, con sus ideas y conceptos, con sus objetivos y métodos, se diferencia de otros campos de la química cuyos intereses preferentes radican en las propiedades en masa de las fases, por el hecho de que el centro de su atención se enfoca en los fenómenos superficiales. Los ejemplos citados arriba permiten ver (y esto será el tema dominante de todo el curso) que los sistemas dispersos y los fenómenos superficiales están vinculados indisolublemente: en los sistemas dispersos, con su superficie específica altamente desarrollada, son precisamente los fenómenos superficiales los que determinan las

propiedades características del sistema y las vías para la modulación de estas propiedades. Al mismo tiempo, debe destacarse que la fisicoquímica coloidal es un ámbito limítrofe interdisciplinario peculiar del conocimiento que fue formándose en el curso de la interacción de la química, de la física y de una serie de ciencias afines, en un proceso paulatino de génesis, independización, diferenciación y fusión de sus ramificaciones. En su calidad de ***ciencia interdisciplinaria, la fisicoquímica coloidal e***stá relacionada estrechamente con el estudio de la cinética de los procesos electroquímicos en las interfases, con el estudio de la microheterogeneidad, *i.e.*, la creación de nuevas fases y estructuras en dispersiones de polímeros naturales y sintéticos, con el estudio de los procesos de sorción (adsorción) y de intercambio iónico en los sistemas ultramicroporosos, etc., así como con otras ramas de la ciencia: con la química y la física del estado sólido, la física molecular, la mecánica de los materiales, la reología, la hidrodinámica, etc.

Estas características determinan, por una parte, una elaboración teórica fundamental y la considerable matematización de muchos temas principales de la fisicoquímica coloidal, junto con una amplia aplicación de los métodos de la termodinámica química y de la estadística, de la termodinámica de los procesos irreversibles, de la electrodinámica, de la teoría cuántica, de las teorías de los estados gaseoso y condensado de la sustancia, de la química orgánica estructural, de la estadística de cadenas macromoleculares, etc. En los últimos años, obtuvieron un desarrollo notable los métodos de la dinámica molecular: experimentos de simulación numérica de tipo dinámico con la utilización de computadoras rápidas.

Por otra parte, los estrechos contactos de la fisicoquímica coloidal con las disciplinas vecinas contribuyeron al enriquecimiento de su base experimental. A la par de tales métodos experimentales "clásicos" nacidos precisamente en la fisicoquímica coloidal como la determinación de la tensión superficial y de la presión bidimensional, la ultramicroscopia, la centrifugación, la diálisis y la ultrafiltración, la observación de distintos fenómenos electrocinéticos en los sistemas dispersos, el análisis de dispersión y la porosimetría, los numerosos métodos precisos de adsorción, el estudio de la difusión de la luz (opalescencia), etc., en los diferentes apartados de la química coloidal encontraron una aplicación eficaz los más diversos métodos espectrales: la resonancia magnética nuclear, la resonancia paramagnética electrónica, la espectroscopia ultravioleta y la infrarroja, la extinción de la luminiscencia, la reflexión interna total múltiplemente alterada, la elipsometría (con amplia utilización de la técnica de láser), la difusión de bajo ángulo de rayos X y otros métodos basados en rayos X, los isótopos radiactivos, todos los tipos de la microscopia electrónica. Abre grandes perspectivas la utilización de los modernos métodos físicos de investigación de las superficies valiéndose de electrones lentos, de espectroscopia de masas de los iones secundarios, etc. Estos métodos teóricos y experimentales utilizados en la fisicoquímica coloidal destacan, entre los problemas prioritarios, el esclarecimiento de la naturaleza y del mecanismo de los fenómenos y procesos superficiales en el nivel atómico-molecular.

El carácter específico fronterizo de la fisicoquímica coloidal promueve su papel como una de las bases científicas promotoras de ciencias afines tales como la biología moderna, la edafología, la geología y la meteorología.

La fisicoquímica coloidal es uno de los fundamentos fisicoquímicos más generales de la tecnología avanzada -de su intensificación y optimización, del aumento de la productividad del trabajo, de la economía y de la calidad de la producción en los más diversos procesos heterogéneos de la tecnología química con la participación de las fases dispersas- literalmente, en todas las ramas de la economía: en la industria química y en las de extracción y de refinación del petróleo, en la producción de nuevos materiales sintéticos y compestos ("composites") para las obras de construcción y para los pavimentos, para las estructuras, para las herramientas y para fines domésticos, en la industria textil y en otras ramas de la industria ligera, en las artes gráficas, en la agricultura (aumento de la fertilidad de los suelos y la lucha contra los parásitos), en la perfumería, en las industrias alimentaria, farmacéutica, de pinturas y barnices, etc.; también es grande el papel jugado por la fisicoquímica coloidal en la resolución del conjunto de problemas que conciernen a la protección del medio ambiente, incluyendo la depuración de las aguas servidas y efluentes industriales, la captación de los aerosoles, la lucha contra la erosión de los suelos, etc.

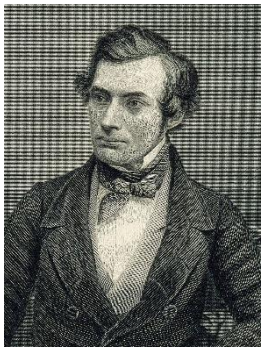
La posición especial de la química coloidal -su interacción con la física molecular y con una serie de disciplinas químicas teóricas- determinó también su parte en el desarrollo de las ciencias naturales. Así, por ejemplo, el descubrimiento y la investigación de la naturaleza y de las leyes generales del movimiento browniano, la creación de los métodos directos de determinación del número de Avogadro, el desarrollo de la teoría de las fluctuaciones y su observación condujeron a la confirmación experimental de las ideas acerca de la estructura molecular de la materia, como asimismo acerca de la aplicabilidad limitada del segundo principio de la termodinámica. La química coloidal abre nuevos enfoques del estudio de la historia de la corteza terrestre, de las condiciones de aparición de la vida y de los mecanismos de la actividad vital.

9.-Historia

En la creación de las diferentes ramas de la química coloidal o de los campos afines que aseguraron su fomento tomaron parte los más relevantes químicos y físicos. En el curso de exposición del material se evocará tanto los más importantes jalones en la historia del desarrollo de la química coloidal, como los alcances de los últimos tiempos. Mientras tanto, por ahora, se presenta un sucinto ensayo preliminar de la aportación hecha, prevalecientemente, hasta los años 30-40 del siglo XX y la cual, al culminar la etapa decisiva de formación de la fisicoquímica coloidal en tanto una gran rama independiente de la ciencia química, designó las principales posibilidades, caminos y perspectivas del rápido progreso de esta rama en la segunda mitad del siglo XX.

El nacimiento de la fisicoquímica coloidal como disciplina independiente de la ciencia química suele fecharse por

los años 1860, tomando como punto de partida la aparición de los trabajos del destacado químico inglés Thomas Graham[6] (**Figura 0-13).** Está claro, sin embargo, que aquí al igual que en otros campos científicos existía una larga prehistoria. Así, por ejemplo, ya de los papiros egipcios y los pergaminos de los alquimistas se conocen recetarios específicos químico-coloidales. Pero tan sólo J. Berzelius[7] y Michael Faraday[8] mostraron interés por la naturaleza de los sistemas dispersos coloidales (preferentemente, en medio acuoso).

a  b

c

Figura 0-13: (a) Thomas Graham. (b) Jöns Jacob Berzelius. (c) Michael Faraday.

Por aquel mismo período P. Laplace[9] y Th. Young[10] dieron la descripción cualitativa de los fenómenos capilares. En 1827 R. Brown[11] descubrió el movimiento térmico no amortiguado de las partículas coloidal esestudiando suspensiones de polen de flores (movimiento browniano), fenómeno que encontró su correcta explicación y la estricta descripción matemática solamente al cabo de muchos años, por Albert Einstein[12] en 1905.

---

[6] Thomas Graham (Glasgow, 21 de diciembre de 1805 – 16 de septiembre de 1869), fue un químico británico, destacado por sus investigaciones en la difusión de gases, en líquidos y en la química de los coloides. Estudió en las universidades de Edimburgo y su ciudad natal. Enseñó química en Glasgow y en el University College de la Universidad de Londres, donde tuvo un amorío con la que sería su pareja para el resto de su vida y carrera profesional, Cristina Ramírez. Desde 1855 hasta su muerte fue director de la Real Fábrica de Moneda. Graham demostró que la velocidad de difusión de un gas es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de su densidad, relación conocida en la actualidad como ley de Graham. En el campo de la química de los coloides fue el primero en distinguir entre estos y los cristaloides. Descubrió el método de la diálisis para separar los coloides de una solución.

[7] Jöns Jacob Berzelius (Östergötland, Suecia, 20 de agosto de 1779 - Estocolmo, 17 de agosto de 1848) fue un médico y químico sueco. Ideó el moderno sistema de notación química, y junto con John Dalton, Antoine Lavoisier y Robert Boyle es considerado el padre de la química moderna. Es reconocido por haber sido el primer analista del siglo XIX. Descubrió el torio, el cerio y el selenio y fue el primero en aislar el circonio, el silicio y el titanio. También perfeccionó la tabla de los pesos atómicos de los elementos publicada por Dalton, cuyos errores corrigió

[8] Michael Faraday (Newington Butt, 22 de septiembre de 1791-Hampton Court, 25 de agosto de 1867) fue un científico británico que estudió el electromagnetismo y la electroquímica. Sus principales descubrimientos incluyen la inducción electromagnética, el diamagnetismo y la electrólisis. A pesar de la escasa educación formal recibida, Faraday es uno de los científicos más influyentes de la historia.

[9] Pierre-Simon Laplace (Beaumont-en-Auge, Normandía, Francia, 23 de marzo de 1749-París, 5 de marzo de 1827) fue un astrónomo, físico, matemático y filósofo francés. Continuador de la mecánica newtoniana, hizo un gran aporte para el posterior descubrimiento de la transformada de Laplace, y descubrió la ecuación de Laplace; como estadístico sentó las bases de la teoría analítica de la probabilidad; y como astrónomo planteó la teoría nebular sobre la formación del sistema solar. Compartió la doctrina filosófica del determinismo científico.

[10] Thomas Young (Reino Unido: 13 de junio de 1773-10 de mayo de 1829) fue un científico y lingüista inglés. Young es célebre por su experimento de la doble ranura que demostraba la naturaleza ondulatoria de la luz, por haber descubierto el astigmatismo ocular y por haber ayudado a descifrar los jeroglíficos egipcios a partir de la piedra Rosetta. Ha sido descrito como "El último hombre que lo sabía todo". Su trabajo influyó en el de William Herschel, Hermann von Helmholtz, James Clerk Maxwell y Albert Einstein. A Young se le atribuye el establecimiento de la teoría ondulatoria de la luz, en contraste con la teoría de partículas de Isaac Newton. El trabajo de Young fue apoyado posteriormente por el trabajo de Augustin-Jean Fresnel.

[11] Robert Brown (Montrose, 21 de diciembre de 1773-Londres, 10 de junio de 1858) fue un médico, cirujano y botánico escocés formado en la Universidad de Edimburgo. Además de su descomunal trabajo de recopilación de la flora de Australia, es recordado por haber ideado el término "núcleo celular" y por haber descubierto el movimiento de agitación de las partículas en la superficie del agua (denominado movimiento browniano en su honor), aunque no supo determinar sus causas (el fenómeno sería explicado en términos de cinemática molecular por Albert Einstein en 1905).

[12] Albert Einstein (Ulm, Imperio alemán, 14 de marzo de 1879-Princeton, Estados Unidos, 18 de abril de 1955) fue un físico alemán de origen judío, nacionalizado después suizo, austriaco y estadounidense. Se le considera el científico más importante, conocido y popular del siglo XX. En 1905, cuando era un joven físico desconocido, empleado en la Oficina de Patentes de Berna, publicó su teoría de la relatividad especial. En ella incorporó, en un marco teórico simple fundamentado en postulados físicos sencillos, conceptos y fenómenos estudiados antes por Henri Poincaré y Hendrik Lorentz. Como una consecuencia lógica de esta teoría, dedujo la ecuación de la física más conocida a nivel popular: la equivalencia masa-energía, $E = mc^2$. Ese año, publicó otros trabajos que

Th. Graham (1861), generalizando las investigaciones precedentes, así como sus propios estudios formuló los principales conceptos en este campo, los cuales, por un largo tiempo, determinaron el desarrollo del mismo. A Th. Graham pertenece también la creación del propio término "coloide", o sea, sustancia parecida a la cola que forma gel-jalea soluble en agua, pero que no penetra a través de una membrana (hecha de vejiga de buey), es decir, que no se somete a diálisis y no manifiesta -en grado considerable- difusión. Esta propiedad distinguía el coloide, por ejemplo, de las disoluciones de sales inorgánicas "cristaloides". El futuro iba a demostrar que esta clasificación no era correcta, pero confirmaría la idea acerca de las propiedades coloidales específicas.

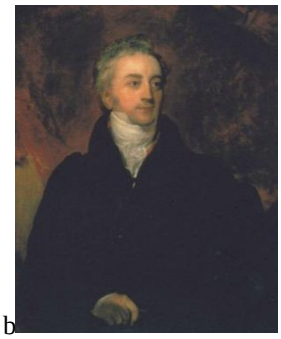
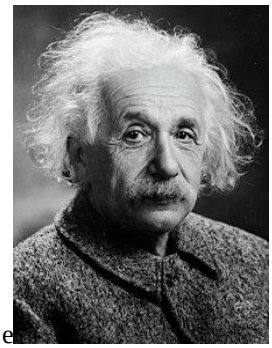
a b  d e 

Figura 0-14: (a) Pierre-Simon Laplace. (b) Thomas Young. (d) Robert Brown (e) Albert Einstein.

En los años 1870, J. Gibbs[13], en sus trabajos fundamentales referentes a la termodinámica de los sistemas heterogéneos, preparó el método cuantitativo del estudio de los fenómenos superficiales. Este aporte decisivo, que solamente más tarde encontró su justa apreciación, determinó el fundamento teórico del nuevo campo; contribuyeron también a su enriquecimiento los trabajos de W. Thomson (Lord Kelvin)[14], L. Boltzmann[15], W. Nernst[16] y Van't Hoff[17].

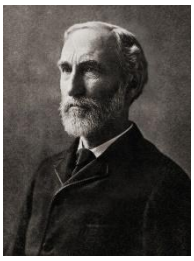
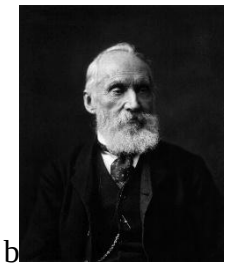
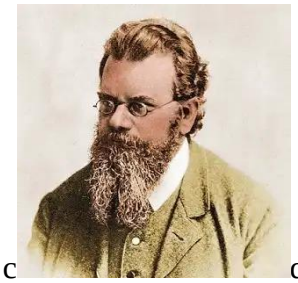
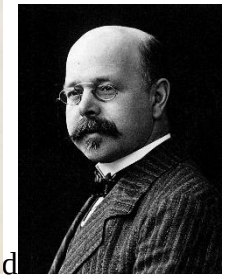
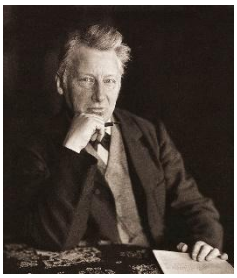
a  b  c  d  e 

Figura 0-15: (a) Josiah Willard Gibbs. (b) William Thomson, lord Kelvin, (c) Ludwig Eduard Boltzmann (d) Walther Hermann

---

sentarían algunas de las bases de la física estadística y de la mecánica cuántica. Por sus explicaciones sobre el efecto fotoeléctrico y sus numerosas contribuciones a la física teórica, en 1921 obtuvo el Premio Nobel de Física y no por la Teoría de la Relatividad, pues el científico a quien se encomendó la tarea de evaluarla no la entendió, y temieron correr el riesgo de que luego se demostrase errónea. En esa época era aún considerada un tanto controvertida.

[13] Josiah Willard Gibbs (New Haven, Connecticut, Estados Unidos, 11 de febrero de 1839-íd., 28 de abril de 1903) fue un físico estadounidense que contribuyó de forma destacada a la fundación teórica de la termodinámica.

[14] William Thomson, lord Kelvin, (Belfast, 26 de junio de 1824-Largs, Ayrshire, 17 de diciembre de 1907) físico británico, miembro de la Royal Society. Destacó por sus importantes trabajos en termodinámica y la electricidad, gracias a sus profundos conocimientos de análisis matemático. Es uno de los científicos que más contribuyó a modernizar la ciencia. Es especialmente conocido por haber desarrollado la escala de temperatura Kelvin. Recibió el título de barón Kelvin en honor a los logros alcanzados a lo largo de su carrera.

[15] Ludwig Eduard Boltzmann (Viena, 20 de febrero de 1844-Duino, 5 de septiembre de 1906) fue un físico austríaco pionero de la mecánica estadística, a quien debe su nombre la llamada constante de Boltzmann, concepto fundamental de la termodinámica, y que halló la expresión matemática de la entropía desde el punto de vista de la probabilidad (la relación entre estados macroscópicos y microscópicos). Se suicidó en Trieste en 1906. Aunque las causas no están claras, se baraja el poco reconocimiento académico a sus ideas como una de ellas. Al poco tiempo de su muerte, llegaron las pruebas de que sus ideas eran ciertas y fueron aceptadas de forma generalizada, lo que zanjó definitivamente la disputa entre los atomistas y sus opositores.

[16] Walther Hermann Nernst Görbitz (Briesen, Prusia, 25 de junio de 1864 - Ober-Zibelle, Alemania, 18 de noviembre de 1941), fue un físico y químico alemán, premio Nobel de Química en 1920 por sus teorías sobre el cálculo de la afinidad química como parte de la tercera ley de la termodinámica.

[17] Jacobus Henricus van 't Hoff (Rotterdam, 30 de agosto de 1852 - Berlín, 1 de marzo de 1911) fue un químico neerlandés ganador del Premio Nobel de Química en 1901 por establecer los principios de la estereoquímica y de la cinética química.

Nernst Görbitz (e) Jacobus Henricus van 't Hoff .

Tras las investigaciones clásicas del flujo viscoso de los líquidos llevadas a cabo por J. Poiseuille[18] y G. Stokes[19] (y todavía mucho antes, por I. Newton) J. dió la descripción de las propiedades reológicas de los sistemas estructurados lineales y no lineales; más tarde A. Einstein hizo un aporte sustancial a este campo. A continuación las leyes generales del flujo viscoelástico características para los sistemas dispersos fueron estudiadas por E. Bingham[20], H. Freundlich[21] (a éste pertenece también el concepto de tixotropía), M. Reiner[22]. F. Eirich[23] y P.A. Rebínder[24].

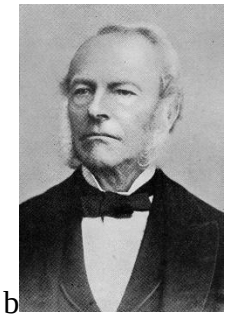
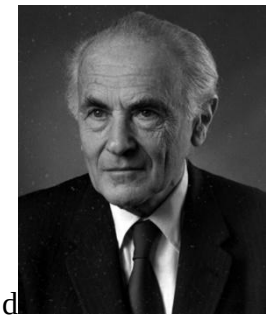
a b  c d 

Figura 0-16: (a) Jean Léonard Marie Poiseuille (b) George Gabriel Stokes (c) Herbert Max Finlay Freundlich (d) Frederick Roland Eirich.

El gran auge de la química coloidal se remonta al final del siglo XIX y comienzos del siglo XX, en relación con el desarrollo de métodos experimentales químico-coloidales específicos.

---

[18] Jean Léonard Marie Poiseuille (París, 22 de abril de 1797 - 26 de diciembre de 1869) fue un médico fisiólogo francés que experimentó un largo periodo de su vida durante la transición de la primera revolución industrial a la segunda revolución industrial. Es considerado como uno de los científicos de Francia más influyentes después de Antoine Lavoisier y Louis Pasteur.

[19] George Gabriel Stokes (Skreen, condado de Sligo, Irlanda, 13 de agosto de 1819-Cambridge, Inglaterra, 1 de febrero de 1903) fue un matemático y físico irlandés que realizó contribuciones importantes a la dinámica de fluidos (incluyendo las ecuaciones de Navier-Stokes), la óptica y la física matemática (incluyendo el teorema de Stokes).

[20] Eugene Cook Bingham, (8 de diciembre de 1878 - 6 de noviembre de 1945), fue catedrático estadounidense y director del departamento de Química del Lafayette College. Bingham hizo numerosas contribuciones a la Reología, un término que creó con Markus Reiner.

[21] Herbert Max Finlay Freundlich (28 de enero de 1880 en Charlottenburg – 30 de marzo de 1941 in Minneapolis) fue un químico alemán. Fue jefe de departamento de Fisicoquímica y Electroquímica en el instituto Kaiser Wilhelm (Ahora el Fritz Haber Institut) de 1919 hasta 1933, en que debió dejar el cargo por las leyes raciales nazis (era judío). En 1934 devino miembro de la Academia Real Neerlandesa para Artes y Ciencias. Emigró a Inglaterra donde fungió como profesor huésped en el University College London. Cinco años después emigró a Minnesota, EE. UU., muriendo en Minneapolis dos años después. Su principal trabajo versó sobre coagulación y estabilidad de soluciones acuosas, y formuló la isoterma de adsorción de Freundlich. La importancia de su trabajo permanece. Su artículo de 1907 *Über die Adsorption in Lösungen* [Freundlich, H. (1907). "*Über die Adsorption in Lösungen*". *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 57U(1): 385–470] (Sobre la adsorción en soluciones) devino altamente citado al comienzo del siglo XXI. Este trabajo fue basado en su tesis de graduación en Lepzig bajo la supervisión de Wilhelm Ostwald. Su estudiante más prominente fue Robert Havemann que devino un bien conocido químico coloidal en la República Democrática Alemana.

[22] Markus Reiner (Czernowitz, Imperio austrohúngaro, 5 de enero de 1886 - 25 de abril de 1976) fue un ingeniero civil, creador junto con Eugene Bingham de la reología. Estudió ingeniería civil en la Technische Hochschule de Viena, y tras la Primera Guerra Mundial emigró al Mandato Británico de Palestina. Tras la fundación del Estado de Israel, pasó a ser catedrático del Technion (Instituto de Tecnología de Israel]) de Haifa. En su honor el Technion instituyó la cátedra Markus Reiner de mecánica y reología. Además de ser quien acuñó el término reología se le conoce por la ecuación de Buckingham-Reiner, la ecuación de Reiner-Riwlin y el Número de Deborah.

[23] Frederick Roland Eirich nació en Viena el 23 de mayo de 1905 y se doctortó en química física en la Universidad de Viena en 1929. En dicha universidad trabajó en el Departamento de Química Coloidal y en 1938, luego de la anexión por el III Reich debió dejar el cargo y emigró al Reino Unido donde trabajó en el Departamento de Química Coloidal de la Universidad de Cambridge. Al comenzar la II Guerra Mundial fue deportado a Australia como civil internado en 1940. Cuando fue liberado del centro de detención en 1941 trabajó en la Universidad de Melbourne. Regresó al Reino Unido y a Cambridge en 1943, y luego en 1947 a los EE. UU. en el Instituto Politécnico en Brooklyn (luego renombrado *Polytechnic Institute of New York*).Se naturalizó estadounidense en 1953. Sus intereses de investigación en reología llevaron a desarrollar una aproximación interdisciplinaria a los fenómenos de hidrodinámica molecular y de transporte de polímeros que se puede usar para elucidar las estructuras moleculares y microscópicas de esos sistemas. también contribuyó al desarrollo de la reología y técnicas experimentales para elucidar conformaciones moleculares en superficies e interfases.

[24] P. A. Rebínder (3.10.1898— 12.07.1972) fisicoquímico soviético quien durante 30 años encabezó la cátedra de química coloidal.

J. Rayleigh[25] y, más tarde, L.I Mandelshtam[26] y P. Debye[27] colocaron las bases de la teoría de dispersión de la luz en las heterogeneidades del medio; en los trabajos de G. Mie[28], R. Gans[29], H. Freundlich, O. Wiener[30] y K. Krishnan[31], al pasar cierto tiempo, encontrarían la explicación de diferentes desviaciones con respecto a la ley de Rayleigh que permiten evaluar las dimensiones, la forma y las propiedades de las partículas coloidales dispersantes. R. Zsigmondy[32] en 1903 propuso el ultramicroscopio óptico. M. S. Tsvet[33] llegó a ser el fundador de la cromatografía de adsorción. A.V. Dumanski propuso utilizar

[25] John William Strutt, tercer barón de Rayleigh, también conocido **como** lord Rayleigh, (Langford Grove, Essex, 12 de noviembre de 1842-Witham, Essex, 30 de junio de 1919) fue un físico y catedrático universitario británico galardonado con el Premio Nobel de Física en 1904. Estableció la existencia de los gases nobles, descubriendo el argón e investigando las propiedades físicas de los gases.

[26] Leonid Isaákovich Mandelshtam (4 de mayo de 1879 – 27 de noviembre de 1944) fue un físico soviético de origen bielorruso judío. Codescubridor en 1918 del efecto Raman con Grigory Landsberg, también es recordado por su papel como fundador de una importante rama de la física teórica en la URSS.

[27] Petrus (Peter) Josephus Wilhelmus Debye o Petrus Josephus Wilhelmus Debije (Maastricht, 24 de marzo de 1884 - Ithaca, Nueva York, 2 de noviembre de 1966) fue un ingeniero eléctrico, físicoquímico y profesor universitario estadounidense de origen neerlandés, autor de numerosos trabajos relacionados con la mecánica cuántica. En 1936 ganó el premio Nobel de Química por su contribución al conocimiento de las estructuras moleculares.

[28] Gustav Adolf Feodor Wilhelm Ludwig Mie (Rostock, 29 de septiembre de 1868 - Freiburg im Breisgau, 13 de febrero de 1957) fue un físico alemán asociado con la dispersión de Mie (1908) —que se aplica, por ejemplo, a gotas de agua de tamaño macroscópico implicadas en fenómenos ópticos meteorológicos como la formación de arcoíris, coronas o glorias—, con el potencial de Mie (1903) y con la ecuación de estado Mie-Grüneisen —que relaciona la presión y el volumen de un sólido a una temperatura determinada—. En 1919 fue elegido miembro de la Academia alemana de las ciencias naturales Leopoldina.

[29]Richard Martin Gans (Hamburgo, 7 de marzo de 1880 - City Bell (Argentina), 27 de junio de 1954) fue un físico alemán de origen judío. Estudió ingeniería eléctrica en la Universidad de Hannover, luego matemáticas y física en la Universidad de Estrasburgo. Entre 1903 y 1908 fue profesor en la Universidad de Tubinga, donde construyó los primeros etalones magnéticos para campos de hasta unos 1000 oersteds y desarrolló un método de precisión para la determinación de campos absolutos, junto a Paul Gmelin. Entre 1912 y 1925 fue profesor de Física en la Universidad de La Plata (Argentina), donde llevó a cabo la creación del Instituto de Física de la universidad, del que fue su primer director. En 1925 Gans regresó a Alemania, donde fue profesor de física teórica en el Segundo Instituto de Física de la Universidad de Königsberg (capital de Prusia Oriental, actualmente Kaliningrado (Rusia)). En esa época centró sus investigaciones en el magnetismo, sobre todo, la magnetización a nivel cristalino y molecular. En 1947 regresó a Argentina donde empezó a trabajar en la Universidad de La Plata en la que volvió a dirigir el Instituto de Física. Entre sus líneas de investigación se encuentran la dispersión de la luz en partículas suspendidas microscópicas (efecto Tyndall), en gases y líquidos ultrapuros, también estudió y perfeccionó la teoría del movimiento browniano, la actividad óptica, la difusión en líquidos y los fenómenos electroópticos de Einstein y Marian von Smoluchowski. Desarrolló la ley de permeabilidad reversible, introduciendo el concepto de permeabilidad residual. Estudió y desarrolló la Aproximación WKB. Desarrolló la fórmula que relaciona el grado de despolarización y el Efecto Kerr para partículas coloidales.

[30] Otto Heinrich Wiener (15 de junio de 1862 – 18 de enero de 1927) fue un físico alemán. Es conocido por su prueba experimental de las ondas estacionarias de luz en 1890. en la misma serie de experimentos demostró que es la componente eléctrica y no la magnética de la luz la responsable de la acción sobre las películas fotográficas además de probar que la onda es tangencial. Esos experimentos lo hicieron escéptico acerca de la teoría del éter como portador de la luz.

[31] Sir Kariamanickam Srinivasa Krishnan (4 de diciembre de 1898 Watrap, Tamil Nadu, India -14 de junio de 1961) Físico indio, codescubridor de la dispersión Raman, por la que su mentor C. V. Raman recibió el Premio Nobel de Física en 1930. En 1928 en el departamento de Física de la Universidad de Dacca (ahora en Bangladesh), donde estudió las propiedades magnéticas de los cristales en relación con su estructura. Krishnan, junto con otros científicos emergentes como Santilal Banerjee, BC Guha y Asutosh Mukherjee, desarrollaron una técnica experimental elegante y precisa para medir la anisotropía magnética de cristales diamagnéticos y paramagnéticos. De nuevo en Calcuta (1933) continuó colaborando con Banerjee para desarrollar las propiedades magnéticas de los cristales en relación con su estructura. Sus artículos y comunicaciones conjuntos siguen siendo hasta la actualidad, además de otras contribuciones pioneras, los estudios científicos más definitivos sobre la estructura y tendencias de los cristales pequeños. Sus investigaciones condujeron a lo que ahora se conoce como el método Krishnan Banerjee para medir la susceptibilidad magnética de pequeños cristales. En 1942, se trasladó a la Universidad de Allahabad como profesor y director del Departamento de Física, donde se dedicó a la física de los sólidos, en particular de los metales.

[32] Richard Adolf Zsigmondy (Viena, Imperio Austrohúngaro, 1 de abril de 1865-Gotinga, Alemania, 23 de septiembre de 1929) fue un químico austríaco-alemán de ascendencia húngara, galardonado con el Premio Nobel de Química del año 1925 por su trabajo sobre los coloides.

[33] Mijaíl Semiónovich Tsvet (Asti, Italia, 19 de mayo de 1872-Vorónezh, 26 de junio de 1919) fue un botánico ruso. Se crió y estudió en Suiza. Se trasladó a San Petersburgo (Rusia) en 1896 debido a que su padre, un oficial ruso, fue llamado al Servicio Exterior. Se considera el fundador de la cromatografía en columna. En 1903 describe así su trabajo al llenar un tubo con inulina y un extracto de éter de petróleo con clorofilas, donde las clorofilas *a* y *b* se separan. Tsvet probó 120 mezclas absorbentes, logrando separar carotenoides y xantófilas. Presentó su trabajo en la Sección de Biología de la Sociedad de Ciencia Natural de que denominó cromatografía. Pasaron casi treinta años hasta que su aporte científico fuera reconocido.

en el análisis de sedimentación la centrifuga. T. Svedberg[34] creó una serie de diseños de ultracentrífugas. Encuentran aplicación en la práctica métodos antes desconocidos de obtención y purificación de sistemas coloidales.

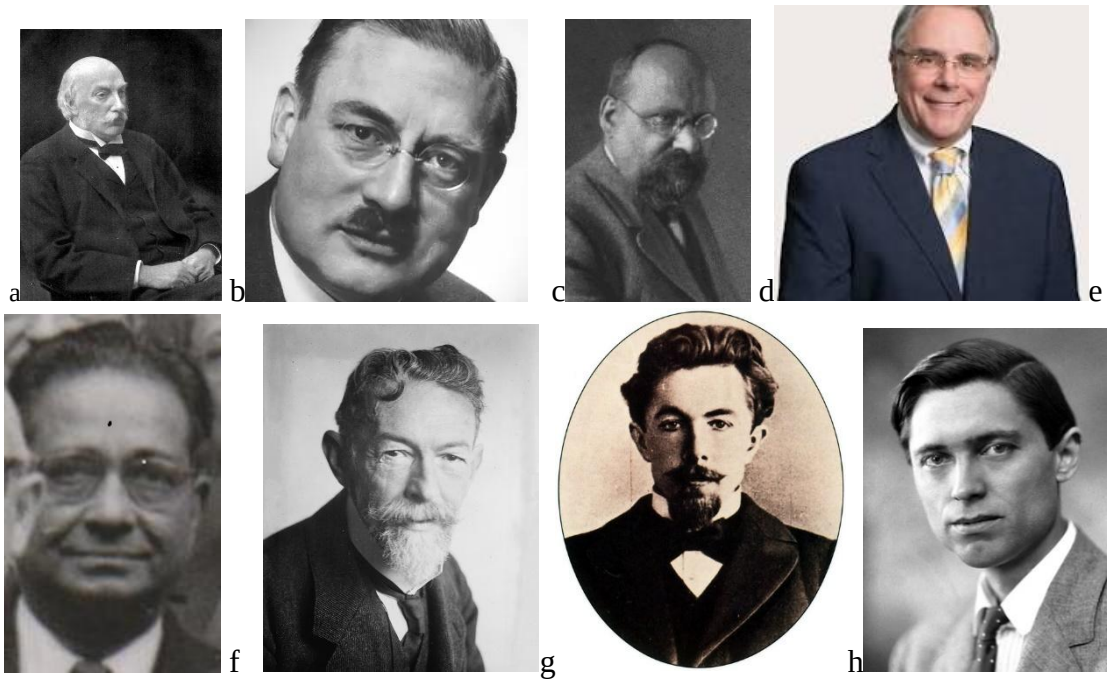


Figura 0-17: (a) John William Strutt, lord Rayleigh, (b) Petrus (Peter) Josephus Wilhelmus Debye. (c) Gustav Adolf Feodor Wilhelm Ludwig Mie (d) Richard Martin Gans (e) Kariamanickam Srinivasa Krishnan (f) Richard Adolf Zsigmondy (g) Mijaíl Semiónovich Tsvet (h) Theodor (The) Svedberg.

A. Einstein y M. von Smoluchowski[35] desarrollaron la teoría del movimiento browniano de las partículas coloidales y la teoría de las fluctuaciones. J. Perrin[36] y T. Svedberg efectuaron la comprobación experimental, en todos los aspectos, de esta teoría, determinando por varias vías independientes el número de Avogadro. Estos estudios fueron un triunfo de la teoría molecular. Al mismo tiempo obtuvieron fundamento nuevos métodos independientes para evaluar las dimensiones de las partículas y las masas moleculares.

La aplicación de los nuevos métodos cuantitativos de investigación, así como la gran ampliación del conjunto de

[34] Theodor (The) Svedberg (Valbo, Suecia, 30 de agosto de 1884 - Kopparberg, condado de Örebro, 25 de febrero de 1971) fue un químico sueco y profesor universitario. Su trabajo con coloides probó las teorías sobre el movimiento browniano enunciadas por Einstein y el geofísico polaco Marian von Smoluchowski. Durante su investigación, desarrolló la técnica de ultracentrifugación analítica y demostró su utilidad en la distinción de proteínas puras. En 1926 fue galardonado con el Premio Nobel de Química por sus trabajos sobre la fisicoquímica de los sistemas dispersos.

[35] Marian Ritter von Smolan Smoluchowski (Mödling, 28 de mayo de 1872 – Cracovia, 5 de septiembre de 1917) fue un científico polaco, nacido en el Imperio Austrohúngaro. Pionero en la física estadística. La producción científica de von Smoluchowski incluyó una labor fundamental sobre la teoría cinética de la materia. En 1904 fue el primero que observó la existencia de fluctuaciones de densidad en la fase gaseosa y en 1908 se convirtió en el primer físico en atribuir el fenómeno de la opalescencia crítica a grandes fluctuaciones de densidad. En sus investigaciones también se dedicó a analizar el color azul del cielo como consecuencia de la dispersión de la luz de las fluctuaciones en la atmósfera, así como a la explicación del movimiento browniano de las partículas. Así mismo, propuso las fórmulas que llevan su nombre. En 1906, independientemente de Albert Einstein, describió el movimiento browniano. Von Smoluchowski presentó una ecuación que se convirtió en una base importante para la teoría de procesos estocásticos. En 1916, propuso la ecuación de difusión en un campo potencial externo que lleva su nombre.

[36] Jean Baptiste Perrin (Lille, 30 de septiembre de 1870-Nueva York, 17 de abril de 1942) fue un fisicoquímico francés galardonado con el Premio Nobel de Física en 1926 por sus trabajos con rayos catódicos relativos a la discontinuidad de la materia y por el descubrimiento del equilibrio de sedimentación, Estos descubrimientos pusieron un final definitivo a la larga disputa con respecto a la cuestión de la realidad física de las moléculas. En 1908 calculó de forma exacta el número de Avogadro. Después de que Albert Einstein publicó en 1905 su explicación teórica sobre el movimiento browniano en términos de átomos, Perrin realizó el trabajo experimental para probar y verificar las predicciones de Einstein, resolviendo así la disputa que había durado un siglo sobre la teoría atómica formulada por John Dalton. En 1919 propuso que los procesos nucleares pueden proporcionar la fuente de energía en las estrellas. Se dio cuenta de que la masa de un átomo de helio es menor que la de cuatro átomos de hidrógeno, y que la equivalencia entre masa y energía de Einstein implica que la fusión nuclear ($4\ H \rightarrow He$) podría liberar suficiente energía para hacer brillar a las estrellas durante miles de millones de años. Una teoría similar fue propuesta por primera vez por el químico estadounidense William Draper Harkins en 1915. Hans Bethe y Carl Friedrich von Weizsäcker determinaron el mecanismo detallado de la nucleosíntesis estelar durante la década de 1930.

temas que caen en la ciencia de los coloides, ejerciendo una iniciación recíproca, dieron la posibilidad de establecer definitivamente que no hay "sustancias-coloides" y "sustancias-no coloides", sino existe un estado disperso universal en el cual, dependiendo de las condiciones, puede encontrarse cualquier sustancia: metálica, no metálica, inorgánica, orgánica o bioorgánica. Es difícil sobreestimar la significación de este paso para el desarrollo de la ciencia. Con especial nitidez esta idea fue expuesta por W. Ostwald[37] (en su célebre artículo "El mundo de las magnitudes despreciables" y P. P. von Weymarn[38]. Sin embargo, en aquella etapa, cuando se caracterizaba el estado coloidal se subrayaba, preferentemente, el grado de dispersión, o sea, el tamaño de las partículas coloidales como magnitud intermedia entre las dimensiones de las moléculas y de los macrocuerpos (de aquí, proviene también el nombre de esta rama: "dispersoidología"). En este caso, se dejaba de lado el papel específico de las interfases altamente desarrolladas. Se tenían que emprender nuevos pasos; y estos pasos también habían sido preparados en las etapas anteriores, por los trabajos de J. W. Gibbs y por las investigaciones experimentales de la adsorción.

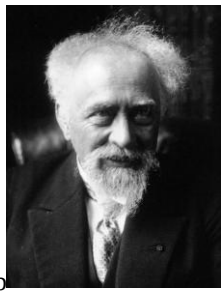
a b  c d

Figura 0-18: (a) Marian Ritter von Smolan Smoluchowski (b) Jean Baptiste Perrin (c) Friedrich Wilhelm Ostwald **(d)** Peter Petrovich von Weymarn

Ya a finales del siglo XVIII fue descrita por primera vez la adsorción por carbón por C.W. Scheele[39] y F. Fontana[40], a partir de una fase gaseosa, y por T.E. Lovits[41], a partir de soluciones. Las leyes de disminución de la tensión superficial de las soluciones de sustancias tensioactivas, observadas por I. Traube[42], Duclaux[43] y otros, se generalizan en la isoterma de B.

---

[37] Friedrich Wilhelm Ostwald (Riga, Letonia; 2 de septiembre de 1853-Grossbothen, Alemania; 3 de abril de 1932) fue un químico, eugenista, profesor universitario y filósofo alemán, premio Nobel de Química en 1909 por su trabajo en la catálisis y por sus investigaciones sobre los principios fundamentales que rigen los equilibrios químicos y las velocidades de reacción. Inicialmente se opuso a la teoría atómica, pero luego de que se realizaran medidas del movimiento browniano y se comprobase que coinciden con las ecuaciones calculadas por Albert Einstein (medidas realizadas por Jean Perrin), cambió de opinión. Formuló la ley de Ostwald que rige los fenómenos de disociación en las disoluciones de electrolitos. Ideó un viscosímetro, que se sigue utilizando para medir la viscosidad de líquidos. Elaboró una nueva teoría del color, defendiendo la normalización de los colores y creando en Dresde un laboratorio destinado a su estudio en 1920.

[38] Peter Petrovich von Weymarn (San Petersburgo,1Imperio Ruso,7 de julio de 1879 – Sanghai, 2 de junio de 1935) fue un químico ruso conocido por su trabajo en ciencia coloidal, en especial en la producción de metales nanodispersos. En 1906 estableció la ley de von Weymarn**:** *Las dispersiones coloidales son obtenidas a partir de soluciones muy diluidas o muy concentradas, pero no de soluciones intermedias.* En ella se define la razón de sobresaturación relativa como S = (Q -L)/L, donde Q es la cantidad de material disuelto y L su solubilidad. Fue presidente del Instituto Metalúrgico de los Urales en Ekaterinburg, y también estuvo asociado a la Universidad Politécnica de Vladivostok (1920-1922). En 1922 se trasladó a Japón, donde investigó en el Instituto Industrial Imperial de Investigación de Osaka. Luego se trasladó a Shanghai donde terabajó en el Centro Técnico. Murió en Shanghai el 2 de junio de 1935,

[39] Carl Wilhelm Scheele (Stralsund, Pomerania sueca, en la actual Alemania, 19 de diciembre de 1742-Köping, Suecia, 21 de mayo de 1786) fue un químico sueco conocido por sus trabajos farmacéuticos y por el descubrimiento de muchos elementos y sustancias químicas, de los que el más importante fue el oxígeno, de forma independiente y algún tiempo antes que Joseph Priestley. Scheele fue uno de los mejores químicos del siglo XVIII, contribuyendo significativamente a poner a Suecia a la vanguardia de la ciencia química y, principalmente, de la mineralógica de la época.

[40] Felice Fontana (Pomarolo, 15 de abril de 1730 – Florencia, 10 de marzo de 1805) fue un físico italiano, toxicólogo y estudioso de la anatomía del ojo humano. Fue un científico muy importante, que aportó bastantes cosas a la biología moderna, y en varias ocasiones fue considerado el padre, de esta por sus principios científicos.

[41] Tovil Egorovich Lovits (1757-1804), químico ruso.

[42] Isidor Traube, (Hildesheim, Hannover, 11 de marzo de 1860-Edimburg, 27 de octubre de 1943) fisicoquímico judío alemán que fundó la química capilar y cuya investigación sobre líquidos adelantó el conocimiento de la temperatura crítica, ósmosis, coloides y tensión superficial. Fue uno de los fundadores de la embrionaria fisicoquímica y en particular de los fenómenos de solución, adhesión y cohesión.

[43] Jacques Eugène Duclaux, (Lyon 6ᵉ 14 de mayo de 1877 - Paris 5ᵉ, 13 de julio de 1978) médico, biólogo y químico francés, profesor del Collège de France, oficial de la Legión de Honor, y miembro de la Academia de Ciencias. Su tesis en 1904 de Doctor en Ciencias trataba sobre las sustancias coloidales. Fue fundador de la Société de Chimie-Physique De Francia. En 1929 Fue Jefe Del Laboratorio

Szyszkowski[44]. L.G. Gúrvich formula ideas acerca de la naturaleza de la adsorción como manifestación de valencias secundarias en relación con el carácter "no compensado" de las fuerzas moleculares en la capa superficial.

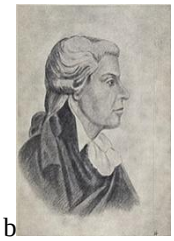
a b  c d e

Figura 0-19: (a) Carl Wilhelm Scheele (b) Felice Fontana (c) Jacques Eugène Duclaux (d) Bohdan Szyszkowski (e) Irving Langmuir.

En las teorías de la adsorción de los gases y vapores elaboradas desde distintas posiciones por I. Langmuir[45], M. Polanyi[46], S. Brunauer[47] y otros autores, hallan su descripción los distintos tipos de isotermas de adsorción. En los años de la primera guerra mundial N.D. Zelinski[48] creó la primera máscara antigás; la teoría sobre la adsorción obtuvo un potente impulso; ésta se desarrolla por N.A Shílov, M.M Dubinin[49], J. W. McBain[50] y A.V. Kiseliov.

De Química Coloidal En El Instituto de Biología Fisicoquímica.

[44] Bohdan Szyszkowski (Trybuchy, Podolia, Rusia (ahora población en Ucrania) 20 de junio de 1873 - Myślenice, Polonia, 13 de agosto de 1931) fue un químico polaco y miembro de la Academia Polaca de Artes y Ciencias. Publicó importantes artículos sobre electyroquímica y química de superficies.

[45] Irving Langmuir (Brooklyn, Nueva York, 31 de enero de 1881-Woods Hole, Massachusetts, 16 de agosto de 1957) fue un ingeniero metalúrgico, físico y químico estadounidense conocido por su trabajo en distintos campos de la química y galardonado con el Premio Nobel de Química del año 1932 por sus investigaciones en la química de superficies. Dedujo en 1916 la isoterma de adsorción que ahora lleva su nombre (ecuación de Langmuir) en sus investigaciones sobre la cinética de las reacciones gaseosas y, más especialmente, de la velocidad de adsorción de las moléculas de los gases a bajas presiones. También diseñó la Balanza de Langmuir para estudiar monocapas adsorbidas sobre líquidos.

[46] Mihály (Michael) Polanyi (Budapest, 11 de marzo de 1891– Northampton, 22 de febrero de 1976) fue un erudito húngaro–británico y polímata que enseñó y trabajó en fisicoquímica, economía y filosofía. Fue miembro de la Royal Society y miembro del Merton College de Oxford. Sus intereses científicos fueron variados: trabajó en cinética química, difracción de rayos X, y adsorción de gases en superficies sólidas. En 1934, Polanyi, simultáneamente que Geoffrey Ingram Taylor y Egon Orowan, se dio cuenta de que la deformación plástica de materiales dúctiles podía explicarse en términos de las dislocaciones que había desarrollado Vito Volterra en 1905. Esta idea fue crítica para el desarrollo de la mecánica de sólidos.

[47] Stephen Brunauer (István Brunauer) (Budapest, Hungria,12 de febrero de 1903 – Potsdam, New York, 6 de julio de 1986) fue un investigador científico químico húngaro-estadounidense del gobierno de EE.UU., y profesor universitario. Co-formulador de la isoterma BET (Brunauer-Emmett-Teller) de adsorción de gases sobre sólidos. Tuvo que renunciar a su posición en la armada estadounidense durante el McArthysmo, cuando no pudo refutar acusaciones anónimas de que era desleal a los EE. UU.

[48] Nikolái Dmítrievich Zelinski (Tiráspol, Transnistria, Rusia, 6 de febrero de 1861 - Moscú, 31 de julio de 1953) fue un destacado químico orgánico ruso-soviético, miembro de la Academia de Ciencias de la Unión Soviética (1929). Zelinski es uno de los fundadores de la teoría de la catálisis en química orgánica. Se especializó en la química de los hidrocarburos cíclicos. Inventó la primera máscara antigás efectiva con un filtro de carbón activo en 1915.

[49]Michail Michailowitsch Dubinin (Moscú, Imperio Ruso, 1 de enero de 1901 – Moscú, URSS,13 de julio de 1993) fue un químico soviético que trabajó en fisicoquímica.

[50] James William McBain (Chatham, Nuevo Brunswick, 22 de m,arzo de 1882- 12 de marzo de 1952), fisicoquímico coloidal canadiense. Obtuvo una Maestría en Artes en la Universidad de Toronto y un Doctorado en Ciencias en la Universidad de Heidelberg. Tesis: *Zur Kenntnis der Katalyse in heterogenen Systemen: die Zersetzung des chromochlorürs mit kolloidem Platin* (1909)(Por catálisis en sistemas heterogéneos: la descomposición de los cromocloruros con platino coloidal.) Realizó un trabajo pionero en el área de las micelas en la Universidad de Bristol. Ya en 1913 postuló la existencia de "iones coloidales", ahora conocidos como micelas, para explicar la buena conductividad electrolítica de las soluciones de palmitato de sodio. Fue elegido miembro de la Royal Society en mayo de 1923 y ganó la medalla Davy en 1939.

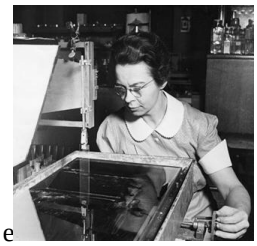
a b c d e 

Figura 0-20: (a) Michael Polanyi, (b) Nikolái Dmítrievich Zelinski (c) James William McBain (d) Agnes Luise Wilhelmine Pockels. (e) Katharine Burr Blodgett

El caso de la científica autodidacta austrohúngara-alemana Agnes Luise Wilhelmine Pockels (Venecia, imperio Austrohúngaro, 14 de febrero de 1862-Brunswick, Baja Sajonia, Alemania, 21 de noviembre de 1935) es uno comparable a Faraday y Ramanujan y merece ser tratado más extensamente. Sin formación académica superior, fue una científica pionera en el campo de la tensión superficial molecular y las monocapas. Agnes casi no tuvo acceso a la educación formal, dedicándose principalmente a tareas de cuidar de sus padres y su hermano pequeño, y no tuvo más empleo que el de ama de casa. Aun así, tuvo grandes contribuciones a la ciencia, principalmente en el campo de la tensión superficial.

Desde niña tuvo gran interés en las ciencias naturales, principalmente en la física, que adquirió mientras estudiaba en el Instituto Municipal para Niñas en Brunswich, mientras realizaba las tareas de casa. Estos fueron los únicos estudios formales que realizó, pues al acabar el instituto en la Alemania de la época, las mujeres no tenían acceso a las universidades, y después, cuando empezaron a tener acceso, sus padres no la dejaron ir, una actitud muy usual en la época[51]. Fue solo a través de su hermano menor, Friedrich Carl Alwin Pockels, quien estudió en la Universidad de Göttingen, que tuvo acceso a literatura científica. A diferencia de este, reconocido científico por el efecto Pockels y a quien le gustaban los aspectos teóricos de la disciplina, Agnes era experimental, que experimentó con lo que tenía a mano, el agua de fregar los platos de su propia cocina. Así descubrió la influencia de las impurezas en la tensión superficial de los líquidos. Para medir la tensión superficial, diseñó y perfeccionó su propio instrumental y su método cuantitativo para medir el tamaño de las moléculas y la tensión superficial de monocapas de aceites, grasas y jabones, con el que logró una gran precisión. Este instrumental se conoce como la cubeta de Pockels, precursora de la balanza de Langmuir y su colaboradora, Katherine Blodgett[52]. Langmuir obtuvo el Nobel de Química en 1932 por sus investigaciones en la química de superficies, para lo que utilizó una cubeta perfeccionada de la diseñada y utilizada por Agnes Pockels, sin embargo, no se reconoció el trabajo de esta última en este reconocimiento. Probablemente el hecho de ser mujer y sin pergaminos académicos causó este inmerecido trato, típico de la época.

Su hermano Friedrich, conocedor de las investigaciones de su hermana y consciente de los limitantes sociales del momento, la animó a buscar el reconocimiento de John William Strut (1842-1919), también conocido como Lord Rayleigh. Así, en 1891, Agnes le envió los resultados de su trabajo autodidacta, Lord Rayleigh, impresionado por su trabajo, le brindó el apoyo que necesitaba para publicar su primer trabajo con el título "Surface Tension" [*Nature*, vol. 43, pp. 437-439 (1891)] en la prestigiosa revista científica *Nature.* En este trabajo, Agnes establecía las bases de la investigación cuantitativa de las películas superficiales, lo que se convirtió en un nuevo campo científico que alcanzó su reconocimiento con el Nobel que se concedió a Irving Langmuir mencionado anteriormente.

Después de esto, recibió una invitación de la Universidad de Gotinga para hacer uso de su laboratorio de física, invitación que no pudo aceptar por sus responsabilidades familiares. Aun así, Agnes Pockels siguió publicando hasta 1933, dos veces más en la revista *Nature* (en 1892 y 1894), y también en revistas de divulgación científica alemanas, como *Naturwissenschaftlichen Rundschau.* Así mismo mantuvo correspondencia con científicos de la época como Georg Hermann Quincke, Herbert Teubner, Arnold Sommerfeld o Charles Galton Darwin.

[51] Y en algunos lados, desgraciadamente, hasta la actualidad.

[52] Katharine Burr Blodgett (Schenectady, Nueva York, EE. UU., 10 de enero de 1898 - Schenectady, Nueva York, 12 de octubre de 1979) fue una física e inventora precoz, pionera en ingeniería y química de superficies, y la primera mujer en ser doctorada en Física por la Universidad de Cambridge en 1926. A los 18 años, después de un recorrido por el laboratorio de Langmuir, éste le dijo que tenía que ampliar su formación científica antes de ir a trabajar para él. por ello, Blodgett se matriculó en la Universidad de Chicago en 1918, donde obtuvo su título de *Máster* a los 19 años. Su tesis versó sobre la adsorción de gase tóxicos sobre carbón en máscaras antigás, un tema importante debido a la I Guerra Mundial. Publicó un artículo sobre los materiales de las máscaras de gas en la revista *Physical Review* a la edad de 21 años. Después de recibir su título de máster fue contratada por General Electric, donde no solo se convirtió en la primera mujer que trabajó como investigadora cientíofica en el laboratorio de Schenectady, sino que además desarrolló una celebrada carrera científica, obteniendo varias patentes, ideando cristal no reflectante, utilizado ahora en cámaras, telescopios, parabrisas, ordenadores y pantallas de televisión. En 1924 fue aceptada en un doctorado de física en el laboratorio *Cavendish* de Sir Ernest Rutherford, siendo la primera mujer en obtener un doctorado en física de la Universidad de Cambridge, en 1926. Durante su investigación, a menudo trabajó junto con Langmuir en recubrimientos monomoleculares sobre superficies de agua, metal o vidrio. Desarrolló las monocapas de Langmuir-Blodgett. En 1933 desarrolló un método para medir el grosor de las películas monomoleculares usando un calibrador del color. Durante su trabajo profesional le fueron aprobadas 8 patentes en los Estados Unidos, 2 en Canadá y publicó 30 artículos de investigación.

No fue sino hasta que tenía cumplidos los 70 años cuando obtuvo reconocimientos a su trabajo, recibiendo en 1931 el Premio Laura Leonard de la *Kolloid Gesellschaft*, concedido junto a Henri Devaux y en 1932 el Doctorado *honoris causa* por la Universidad Politécnica de Brunswick. El primero concedido a una mujer en ingeniería, como inventora del método cuantitativo para medir la tensión superficial.

I. Langmuir, valiéndose del método que elaboró (en pos de A. Pockels y J. Rayleigh) descubre la estructura de las capas monomoleculares (monocapas) formadas por moléculas anfifílicas en la superficie del agua (estado bidimensional de la materia); estas investigaciones, continuadas por W. Harkins[53], N. Adam, E. Rideal y A.N. Frumkin[54] determinaron para muchos años el desarrollo de la ciencia sobre las sustancias tensioactivas y, sus aplicaciones prácticas. P. Ekwall[55], G. Hartley, P.A. Rebínder, J. MeBain, B. Tamamushi, K. Shinoda, sus discípulos y seguidores, establecen las particularidades del comportamiento de las sustancias tensioactivas formadoras de micelas en las soluciones, que origina su acción solubilizadora y detergente.

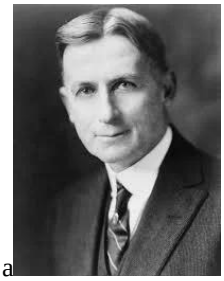
a  b c d e

Figura 0-21: (a) William Draper Harkins (b) Alexander Naumovich Frumkin (c) Per Ekwall (d) Kozo Shinoda. (e) Otto Stern y Lise Meitner

G. Quincke[56], H. Helmholtz[57] y M. von Smoluchowski descubren la naturaleza de los fenómenos electrocinéticos:

[53] William Draper Harkins (28 de diciembre de 1873 – 7 de marzo de 1951) fue un químico norteamericano, conocido especialmente por sus contribuciones a la química nuclear, aunque la gran mayoría de sus estudios se refieren a los fenómenos superficiales. Harkins se esforzó por hacer de las mediciones de superficie una ciencia precisa. Junto con F. E. Brown en 1916-1919 Harkins aportó alta precisión al método de peso de caída de la gota para la medición de la tensión superficial e interfacial, un procedimiento experimental más fácil que el de la altura capilar. Once años más tarde Harkins y Hubert Fairlee Jordan lograron una precisión similar con el método del anillo. Las publicaciones de Harkins siguen siendo las principales referencias sobre los métodos de medición del peso de la gota y del anillo. Las mediciones precisas de las tensiones superficiales e interfaciales permitieron nuevas interpretaciones y comprensiones. Entre 1910 y 1920 Harkins exploró la relación de la estructura de las moléculas orgánicas con sus propiedades superficiales. En 1920 Harkins formalizó sus puntos de vista sobre monocapas orientadas en interfases con los conceptos de "trabajo de adhesión", "trabajo de cohesión" y "coeficiente de dispersión". Estos conceptos son ampliamente utilizados para correlacionar la propagación de materiales orgánicos sobre el agua o el mercurio. La serie de publicaciones de Harkins sobre películas monomoleculares en superficies líquidas o interfases se extendió durante veinte años. A partir de 1925 hizo estudios precisos de la adsorción de películas solubles y de las propiedades de las películas insolubles. Investigó las monocapas de dos componentes. Aplicó sus investigaciones sobre monocapas adsorbidas en la interfase aceite-agua y en la interfase líquido-sólido para comprender mejor las emulsiones y las dispersiones de pigmentos. Alrededor de 1937 estudió la adsorción de gas en polvos sólidos que generó entre 1942 y 1950 una serie de trabajos que siguen siendo básicos para nuestra actual comprensión de este tema. Junto con George Edward Boyd, George Jura y otros, desarrolló el único método absoluto para medir la superficie de polvos finamente divididos, basado en el calor de inmersión en un líquido de polvos ya equilibrados con el vapor saturado del mismo líquido. Este método permitió la calibración de métodos relativos como el conocido método Brunauer-Emmett-Teller (BET). La calorimetría también se utilizó para medir las fuerzas que emanan de las superficies sólidas. Las investigaciones de Harkins sobre el cambio total de energía libre por unidad de área de las superficies sólidas durante la adsorción de gas hasta las presiones de vapor de equilibrio ("presión de difusión de equilibrio") forman la base de gran parte de nuestros conocimientos sobre la adsorción en los óxidos.

[54] Alexander Naumovich Frumkin (Kishinev, Gobernación de Besarabia, Imperio Ruso, 24 de octubre de 1895 – 27 de mayo de 1976) fue un electroquímico ruso soviético, miembro de la Academia de Ciencias Rusa desde 1932. El primer artículo de Frumkin apareció en 1914, cuando él tenía sólo 19 años. En en 1949 durante las purgas estalinianas, fue destituido de su cargo como director del Instituto de Fisicoquímica acusado de "cosmopolitarismo". Aparte de sus aportes fundamentales en la teoría de las reacciones electródicas, introduciendo el concepto de potencial de carga cero, la más importante característica de una superficie metálica, formuló el efecto Frumkin, sobre el efecto de la adsorción sobre la cinética de reacciones electródicas, Frumkin desarrolló una extensión de la la isoterma de adsorción de Langmuir describiendo ciertos fenómenos de adsorción.

[55] Per Ekwall (Pori, Finlandia,13 de agosto de 1895 -Farsta, Stockholm, Finska församlingen, Södermanland, Suecia, 19 de diciembre de 1990) fue un prolífico científico escandinavo de aquellas épocas en que la ciencia de superficies y coloides era aún un arte, pero su trabajo es aún de fundamental importancia en el área de los coloides de asociación. Fue pionero en el estudio de los cristales líquidos liotrópicos y las microemulsiones.

[56] Georg Hermann Quincke (Fráncfort del Óder, 19 de noviembre de 1834-Heidelberg, 13 de enero de 1924) fue un físico alemán.En sus trabajos científicos se centró especialmente en la capilaridad, la acústica, el magnetismo, la óptica y la electricidad. Investigó los fluidos coloidales y sus propiedades eléctricas, y también las fuerzas moleculares.

[57] Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz (Potsdam, 31 de agosto de 1821-8 de septiembre de 1894) fue un médico,

la formación de la doble capa eléctrica en el límite entre la fase dispersa y el medio de dispersión y su interacción con un campo eléctrico exterior o con el flujo. Las ideas acerca de la estructura y las multifacéticas manifestaciones de la doble capa eléctrica (que entraron también en la teoría de los electrólitos fuertes) fueron desarrolladas por G. Gouy[58] y D. Chapman[59], O. Stern[60], A. N. Frumkin, A. Tiselius, J. Heyrovsky, H. Kruyt, I.I. Zhúkov y sus escuelas científicas. F. Donnan sugiere la idea acerca del equilibrio osmótico en los sistemas con electrólitos coloidales y acerca del potencial de membrana debido a este equilibrio. K.K. Guedroits y B.P. Nikolski establecen las leyes generales del intercambio iónico en la doble capa eléctrica en sistemas tecnológicos y naturales.

Figura 1-22: (a) Georg Hermann Quincke (b) Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz (c) Louis Georges Gouy (d) Max Volmer. (e) Hugo Christiaan Hamaker

M. Volmer[61] (siguiendo a J.W. Gibbs) desarrolló la teoría acerca de la aparición de una nueva fase dispersa en condiciones metaestables y acerca del papel perteneciente a la energía superficial en los procesos de aparición de los gérmenes; estos trabajos fueron continuados por H. Kaischev y Ya.B. Zeldóvich.

Obtienen la expresión cuantitativa las ideas de A. Dupré sobre la adhesión en los límites de las fases: basándose en la teoría de F. London, J. De Boer y H. Hamaker[62] dan el cálculo de la componente dispersiva de atracción, que desempeña un

filósofo y físico alemán, que realizó contribuciones significativas en numerosas áreas de la ciencia moderna. En física, es conocido por sus teorías sobre la conservación de la energía, sus trabajos sobre electrodinámica, termodinámica química, y por la fundamentación mecánica de la termodinámica. Basándose en los trabajos anteriores de Sadi Carnot, Émile Clapeyron y James Prescott Joule, postuló una relación entre la mecánica, el calor, la luz, la electricidad y el magnetismo, tratándolos como distintas manifestaciones de una sola "fuerza" (energía de acuerdo con la nomenclatura moderna). Publicó sus teorías en 1847 en el libro titulado *"Über die Erhaltung der Kraft"* (Sobre la conservación de la fuerza), que fue escrito en el contexto de sus estudios de medicina y con un trasfondo filosófico. Descubrió el principio de conservación de la energía mientras estudiaba el metabolismo de los músculos. Intentó demostrar que el movimiento muscular supone un intercambio mecánico de energía, y que por lo tanto no era necesaria ninguna "fuerza vital" para explicarlo. En las décadas de 1850 y 1860, las publicaciones de William Thomson, Helmholtz y William Rankine popularizaron la idea de la muerte térmica del universo. En dinámica de fluidos, Helmholtz hizo varias contribuciones, incluyendo los Teoremas de Helmholtz sobre la dinámica de vórtices en líquidos no viscosos. En 1871 se trasladó de Bonn a Berlín, ejerciendo de profesor de física. Se interesó por el electromagnetismo. Aunque él mismo no alcanzó la celebridad por estas contribuciones a la ciencia, dos de sus discípulos si la alcanzaron: Heinrich Rudolf Hertz y Max Planck.

[58] Louis Georges Gouy (Vals-les-Bains, Ardèche, Francia, 19 de febrero de 1854 - ibídem, 27 de enero de 1926) fue un físico francés, conocido por la balanza de Gouy, el modelo de doble capa de Gouy-Chapman y la fase de Gouy. Se convirtió en miembro correspondiente de la Academia de Ciencias de Francia en 1901 y en miembro pleno en 1913. Su principal trabajo científico estuvo relacionado con los siguientes temas: la velocidad de propagación de ondas de luz en medios dispersivos, carga de superficie, entre otros.

[59] David Leonard Chapman (Wells, Norfolk, 6 de diciembre de 1869 – Oxford, 17 de enero de 1958) fue un fisicoquímico inglés cuyo nombre está asociado con el tratamiento Chapman-Jouguet (sobre la teoría de la explosión de gases) y la capa iónica de Gouy-Chapman.

[60] Otto Stern (Sohrau, actual Polonia, 17 de febrero de 1888-Berkeley, California, 17 de agosto de 1969) fue un físico alemán, nacionalizado estadounidense, premio Nobel de Física en 1943. Profesor en la Escuela Técnica de Zúrich, en la Universidad de Fráncfort y en la Universidad de Hamburgo. En 1933 dimitió como profesor en esa universidad, trasladándose a los Estados Unidos, donde fungió como profesor de investigación de física en el Instituto Carnegie de Tecnología (hoy Universidad Carnegie Mellon) en Pittsburgh, Pensilvania.

[61] Max Volmer (Hilden, 3 de mayo de 1885 - Potsdam, 3 de junio de 1965) fue un fisicoquímico alemán. Después de la Segunda Guerra Mundial, emigró a la Unión Soviética, donde dirigió un proyecto cuyo fin era la producción de agua pesada. A su vuelta a la RDA, diez años más tarde, ocupó una plaza como profesor de la Universidad Humboldt de Berlín y llegó a ser presidente de la Academia de Ciencias de Alemania del Este.

[62] Hugo Christiaan Hamaker (Broek op Langedijk, Paises Bajos, 23 de marzo de 1905 – Eindhoven, 7 de septiembre de 1993) fue un científico neerlandés que formuló la teoría de Hamaker

papel especial en los sistemas dispersos como la única de largo alcance. Para la evaluación experimental de las fuerzas de cohesión fueron propuestos diferentes métodos (A. Buzagh; más tarde, E. W Volfram, G. Parfitt y otros). Desarrollando la teoría acerca de las fuerzas superficiales, B.V. Deriaguin realizó mediciones precisas, y E.M. Lifshits elaboró seguidamente la teoría general de la atracción de dispersión.

La acumulación de los conocimientos acerca del estado disperso de la materia y acerca del papel perteneciente a los fenómenos superficiales, incluyendo los electrosuperficiales, en el límite de separación de las fases, desbrozaba el camino para la resolución del problema central de la química coloidal: el esclarecimiento de los factores de estabilidad (mecanismos de estabilización) y de las causas de destrucción de los diversos sistemas coloidales, a saber, de hidro y aerosoles, emulsiones, espumas, etc.

H. Freundlich introduce los conceptos acerca de dispersiones liófilas (termodinámicamente estables) y liófobas *(a priori* inestables y que necesitan la estabilización); estos conceptos fueron desarrollados en diferentes años y en distintos aspectos por P.A. Rebínder[63], N. P. Peskov y sus sucesores. Los sistemas dispersos se representaron por dispersiones de los biopolímeros en los trabajos de A.V. Dumanski, L. Michaelis (estado isoeléctrico) y H. Kruyt[64].

a b c d e

Figura 0-23: (a) Piotr Alexandrovitch Rehbinder (b) Hugo Rudolph Kruyt (c) Lev Davídovich Landáu, foto en prisión, 1938-9 (d) Stig Erik Friberg (e) Egon Matijević

En el estudio experimental y en la prolongada y animada discusión dedicada a las causas de la estabilización de los soles hidrófobos participaron H. Schulze y W. Hardy, H. Müller, H. Freundlich, H. Kruyt, A.I. Rabinóvich y otros muchos. En los trabajos de Deriaguin y col. se formularon ideas acerca del factor termodinámico fundamental de estabilidad de los sistemas coloidales: la presión de acuñamiento en capas delgadas de líquido y las componentes principales de dicha presión. Junto con L.D. Landau[65], creó la teoría moderna de la estabilidad y de la coagulación de los soles liófobos por los electrólitos; independientemente y algo más tarde, esta teoría fue desarrollada por E. Verwey[66] y J. Overbeek.[67]

A P. A. Rebínder y a su escuela pertenece un papel importante en la formación de un conjunto de ideas prioritarias de la química coloidal moderna: sobre los mecanismos de la acción de las sustancias tensioactivas, sobre la barrera mecánico-estructural que éstas forman como factor de estabilización de los sistemas dispersos, sobre la aparición de estructuras espaciales en los sistemas dispersos como resultado de la adhesión de las partículas y sobre la influencia que ejerce el medio en las

[63] Piotr Alexandrovitch Rehbinder (San Petersburgo, Imperio Ruso, 3 de octubre de 1898 – Moscú, URSS, 12 de julio de 1972) fue un físico y químico soviético, miembro de la Academia de Ciencias de Rusia a partir de 1946 y Héroe del Trabajo Socialista desde 1968. Pertenecía a la familia von Rebbinder, de la nobleza germano-báltica rusificada. Fue un activo fisicoquímico en el campo de los coloides. Es autor de más de quinientos trabajos tanto teóricos como aplicados. En 1928 descubrió el "Efecto Rebbinder" sobre la adsorción de materiales en mecánica fiasicoquímica y creador de la mecánica fiosicoquímica.

[64] Hugo Rudolph Kruyt (Amsterdam, 3 de junio de 1882 – Gravenhage, 31 de agosto de 1959) fue un fisicoquímico neerlandés dedicado a la química coloidal.

[65] Lev Davídovich Landáu (Bakú, Imperio Ruso, actualmente Azerbaiyán, 22 de enero de 1908-Moscú, Unión Soviética,1 de abril de 1968) fue un físico soviético de origen judío, ganador del Premio Nobel de Física en 1962. Fue un niño prodigio de las matemáticas, y figura clave de la física teórica en el siglo XX, destacó por sus contribuciones a la mecánica cuántica. En 1922, a la edad de 14 años, se matriculó en la Universidad Estatal de Bakú. En 1924 se trasladó al principal centro de la física soviética de la época: el Departamento de Física de la Universidad Estatal de Leningrado, donde se graduó en 1927 con 19 años. Ese mismo año publicaba su primer artículo científico, en relación con la teoría cuántica. Posteriormente cursó estudios de posgrado en el Instituto Físico-Técnico Ioffe de Leningrado, donde se doctoró en Ciencias Físicas y Matemáticas en 1934 a los 21 años. Coautor con Deriaguin de la teoría DLVO de estabilidad de los coloides liofóbicos. Durante la Gran Purga estalinista de la década de 1930 en la Unión Soviética, Landáu fue uno de los científicos considerados sospechosos y encarcelado en 1938, para ser posteriormente liberado gracias a la intervención de su colega y posteriormente también premio Nobel de física Piotr Kapitsa. Murió prematuramente como secuela de un accidente automovilístico.

[66] Evert Johannes Willem Verwey, también escrito como Verweij, (Ámsterdam, Países Bajos, 30 de abril de 1905 - Utrecht, Países Bajos, 13 de febrero de 1981) fue un químico neerlandés, que también investigó en físicoquímica. Es conocido por la teoría DLVO sobre la interacción de superficies cargadas en fluidos, que tiene aplicaciones en la estabilidad de coloides liofóbicos.

[67] Jan Theodor Gerard Overbeek (Groningen, 5 de enero de 1911- 19 de febrero de 2007) fue un químico neerlandés coautor de la teoría DLVO sobre la estabilidad de las suspensiones coloidales.

propiedades mecánicas de los sólidos (efecto Rebínder). Uno de los resultados del desarrollo de estas ideas fue la separación de un nuevo campo: la mecánica fisicoquímica.

Ya las décadas del 20 y del 30 del siglo XX están marcadas por la amplia aplicación de las ideas y métodos de la química coloidal en numerosas ramas de la producción, circunstancia que, a su vez, estimuló el rápido progreso de las investigaciones teóricas y experimentales en este campo en Inglaterra, Holanda, Alemania, Suecia, la ex-Unión Soviética y en otros países.

El primer laboratorio coloidal ruso fue creado en 1904 en Kíev por A.V. Dumanski, que en 1935 fundó "*Kolloidni Zhurnal"* ("Revista coloidal").

Después de la segunda guerra mundial, sobre el fondo del de las ciencias naturales, el progreso rápido abarca también el desarrollo intenso general de las ramas principales de la química coloidal con la particularidad de que se destaca especialmente, el creciente interés por los sistemas liófilos micelares y de microemulsiones, en relación con las perspectivas de utilización de la catálisis micelar y de otros procesos microheterogéneos, así como con el estudio de las fases mesomorfas específicas de las estructuras cristalinas líquidas espaciales y bidimensionales, con la búsqueda de medios para aumentar el rendimiento de petróleo de los estratos, etc. Se elaboran nuevos métodos precisos de medición de las fuerzas áe interacción entre las superficies y las partículas de las fases dispersas en distintos medios, como asimismo los métodos de estudio de las películas finas y de membranas; sirven de base cuantitativa del progreso en la comprensión de los factores de estabilidad, de los procesos de transferencia y en el esclarecimiento del mecanismo de formación de estructuras. Entre los nuevos métodos potentes de investigación de los sistemas dispersos se hallan la dispersión de bajo ángulo de rayos X y de neutrones lentos, así como la dispersión dinámica de la luz. Excepcional atención se presta a todo tipo de temas bioorgánicos en relación con el estudio de los procesos químico-coloidales en diferentes órganos y tejidos de los organismos vivos (por ejemplo, de los procesos de humectación en los alvéolos de los pulmones y en el ojo, depósito de colesterol en los vasos sanguíneos, formación de cálculos en los riñones y en la vesícula biliar, etc.) con la profilaxis y terapéutica de muchas enfermedades, así como con las diversas tareas de protección del medio.

Grandes centros químico-coloidales, preferentemente universitarios, se forman casi en todos los países europeos, así como en los Estados Unidos, Canadá, Japón y Australia.

En los años 1960 surgen nuevos institutos independientes: Instituto de Química de las Superficies en Estocolmo, encabezado por S. Friberg[68] y más tarde, por P. Stenius[69]; Instituto de Coloides y Superficies adjunto a la Universidad Clarkson en Potsdam (EE.UU.) encabezado por E. Matijevic y, después, por J. Kratohvil; Instituto de Química Coloidal y Química del Agua Dumanski en Kíev bajo la dirección de F.D. Ovcharenko y O.D. Kurilenko y, más tarde, por A.T. Pilipenko. En 1979 se organiza la Asociación Internacional de los científicos en el campo de coloides y superficies como cuyos presidentes se eligen, sucesivamente, G. Parfitt, E. Matijevic[70] y P. Stenius.

Con regularidad, se celebran conferencias internacionales dedicadas a la química de coloides y de superficies, congresos y conferencias internacionales sobre sustancias tensioactivas, conferencias nacionales y regionales (europeas y americanas) referentes a las diversas direcciones de estudio de las fuerzas superficiales, sustancias tensioactivas, espumas, reología, biocoloides, microemulsiones, mecanoquímica, etc.

Incrementa con rapidez el número de publicaciones en los trabajos de estas conferencias y en las ediciones periódicas

---

[68] Stig Erik Friberg (Rimforsa, Suecia, 1930- 13 de septiembre de 2018) fue un pionero en química coloidal y un altamente respetado miembro de la comunidad química internacional. Fue director del Intituto Sueco de Química de Superficies (YKI) que había sido establecido por el profesor Per Ekwall en 1965, expandiiendo al instituto para convertirlo en un recurso central para química de superficies y coloides en Suecia e internacionalmente. Allí Friberg se involucró en investigaciones básicas y aplicadas, en estudios sobre emulsiones y microemulsiones. Como profesor desde 1976 en la University of Rolla, Missouri, USA, continuó sus investigaciones sobre diagramas de fase y estructuras en sistemas acuosos con aceites y surfactantes, que lo llevaron a ocupar una posición internacional como líder en ciencia coloidal. Luego de 12 años se mudó a la prestigiosa Clarkson University en Potsdam, USA, donde continuó su tradición en el campo de las partículas finas fundada por Egon Matijevic. Allí conservo su posición hasta su retiro en 2000. Luego de su retiro continuó sus investigaciones sobre emulsiones, mojado, equilibrios de fase y partículas Jano. Continuó sus publicaciones hasta sus últimos días. Formó 40 estudiantes de posgrado y tuvo una enorme producción de publicaciones, unas 600 en revistas internacionales, editó 6 libros. Fue editor en jefe fundador del Journal of Dispersion Science and Technology, una revista altamente reconocida actualmente en el campo de la ciencia de vsuperficies y coloides.

[69] Per Stenius (Helsinki, Finlandia, 29 de abril de 1938 -) Profesor emérito finlandés de fisicoquímica y química de la madera de la Universidad de Tecnologías de Helsinki, Finlandia. Pertenece a la población suecoparlante de Finlandia y gran parte de su actividad científica transcurrió en Suecia.

[70] Egon Matijević (Otočac, Reino de Servios, Croatas y Eslovenios, ahora Croacia, 27 de abril de 1922 – 20 de julio de 2016) fue un químico croata naturalizado estadounidense. Su maestría y su grado de PhD en química los obtuvo en la Universidad de Zagreb (Croacia). Luego de estudios posdoctorales en Inglaterra emigró a los EE. UU. donde se unió al Colegio Clarkson de Tecnología (ahora Clarkson University) en Potsdam, N.Y. trabajando en el Departamento de Química. Como químico coloidal estudió propiedades fisicoquímicas de coloides e interfases, en varios aspectos de aplicaciones y especialmente en el desarrollo de nuevos métodos para la preparación de partículas uniformes bien definidas. Fue autor de más de 550 artículos en ciencia coloidal y de superficie con numerosas aplicaciones en medicina y la industria. Fue miembro de numerosas instituciones **d**e investigación y académicas estadounidenses y extranjeras.

(La primera revista físicoquímica que publicó trabajos referentes a la química coloidal fue *Zeitschrifft für physikalische Chemie* (Revista de Química Física) fundada en 1887 por W. Ostwald; en 1906 W. Ostwald fundó también la *Kolloid Zeitschrifft*, otras son *Kolloidni Zhurnal* soviético (ed. B.V Deriaguin), *Journal of Colloid and Interface Science* (ed. A. Zettelmoyer y M. Kerker), *Colloids and Surfaces* (ed. P. Somasundaran) *Journal of Dispersion Science and Technology* (ed. S. Friberg) *Langmuir* (ed. A. Adamson), *Colloid and Polymer Science* (ed. Weiss). Un papel importante en la publicación de resúmenes dedicados a las direcciones actuales pertenece a las series especiales de recopilaciones monográficas: *Surface and Colloid Science* (ed. E. Matijevic; numerosos volúmenes empezando desde 1963); *Advances in Colloid and Interface Science; Progress in Surface Science; Recent Progress in Surface and Membrane Science*, y otras.

Estas publicaciones, a la par de manuales, libros de texto y monografías, pueden servir de literatura complementaria para los temas principales del curso.

CONTENIDO DEL CURSO

El contenido del presente curso es:

I. Fenómenos superficiales. En este apartado se inserta, en primer término, la descripción de las interacciones moleculares y de los fenómenos superficiales en las superficies de separación de las fases en los sistemas unicomponentes, incluyendo los fundamentos del enfoque termodinámico y la consideración de la influencia que ejerce la curvatura de la superficie. En segundo término, aquí entra una exposición detallada de la teoría de la adsorción, prestando especial atención a las superficies de separación fácilmente movibles en la divisoria solución-aire, así como del estudio acerca de las propiedades de las sustancias tensioactivas y de las capas de absorción que éstas forman. Seguidamente se exponen las particularidades de los fenómenos superficiales en las superficies de separación entre las fases condensadas incluyendo la humectación, humectación selectiva y el gobierno de éstas con la ayuda de la adsorción de las sustancias tensioactivas.

II. *Obtención y propiedades de los sistemas dispersos* (liófobos). Este apartado comienza por el análisis de la termodinámica y la cinética de los procesos de creación de una fase nueva (altamente dispersa) en condiciones de metaestabilidad del sistema inicial, es decir, de las vías de formación por condensación de los sistemas dispersos; los métodos de dispersión se tratan sólo parcialmente por cuanto se han referido al apartado final del curso. A continuación sigue una descripción relativamente concisa de las propiedades "no específicas" de los sistemas dispersos: cinético-moleculares (movimiento browniano, difusión, ósmosis, equilibrio de sedimentación-difusión) y ópticas (detalladamente, la difusión de Rayleigh, y en el resumen general, las desviaciones respecto a esta difusión). Un lugar importante en este apartado lo ocupa la exposición de los fenómenos electrosuperficiales y, ante todo, la descripción cuantitativa de las diferentes manifestaciones de los efectos electrocinéticos (especificidad de las transferencias de masa y de carga en los sistemas coloidales conexos y no conexos) utilizando los datos necesarios en el análisis de estos fenómenos coloidales acerca de la estructura de la doble capa eléctrica, principalmente de su parte difusa.

III. *Estabilidad de los sistemas dispersos.* Aquí entra, por una parte, la exposición de la teoría acerca de las dispersiones coloidales termodinámicamente estables (liófilas), que se forman espontáneamente, incluyendo las dispersiones de sustancias tensioactivas formadoras de micelas (surfactantes). Por otra parte, aquí se da el análisis de las leyes generales de obtención y alteración de la estabilidad de los sistemas dispersos liófobos, con la descripción del papel que desempeña el movimiento térmico de las partículas y de las ideas acerca de la presión de acuñamiento según Deriaguin; de acuerdo con las concepciones de Rebínder se examina la barrera mecánico-estructural formada por las capas de adsorción como factor de estabilización, especialmente, de sistemas dispersos concentrados. Este apartado comprende también la descripción de las particularidades de estabilización y de destrucción de los sistemas dispersos concretos cuyas fases presentan distinto estado físico: aerosoles, hidrosoles y suspensiones, emulsiones, espumas, incluyendo la exposición de la teoria de estabilización y de coagulación de los soles hidrófobos por electrólitos.

IV. *Fundamentos de reología.* En este apartado se dan los métodos de la descripción reológica del comportamiento mecánico de diferentes sistemas condensados, se exponen las principales leyes generales y el mecanismo de interacción de las partículas de las fases dispersas, y los procesos de formación de estructuras en distintos tipos de estructuras espaciales que aparecen en los sistemas dispersos. A continuación, se presenta el análisis de las leyes generales de dispersión y de destrucción de cuerpos sólidos reales y de la influencia que ejerce el medio tensioactivo sobre estos procesos (efecto Rebínder).

Todos los apartados principales del curso contienen los resultados de las investigaciones experimentales fundamentales de los problemas analizados, su descripción teórica y -donde esto es posible- también la descripción cuantitativa, recurriendo al aparato matemático mínimo necesario que permite reproducir, con rigurosidad, la lógica científica, así como ejemplos de las aplicaciones prácticas. Se entiende bien claro que dentro del marco de un solo curso es imposible abarcar detalladamente, en igual medida, todos los problemas interesantes e importantes; una serie de cuestiones se expone de una forma bastante resumida o se aborda tan sólo en su aspecto general. Se supone que con el conocimiento detallado del tema el lector, a

la par del presente curso, utilizará también otros materiales de consulta y monografías referentes a la química coloidal.

En las condiciones del estudio de la química coloidal como disciplina didáctica general en las facultades de química de las universidades y en otros establecimientos de enseñanza superior, se supone también que la asistencia a las conferencias y el trabajo individual con los manuales vienen acompañados de cumplimiento de prácticas de laboratorio y de estudio profundo de los libros de texto recomendados.

BIBLIOGRAFIA ADICIONAL

- Hunter RJ, Fundations in Colloid Science, Clarendon Press, Oxford (1989)
- Shaw DJ, Introducción a la Química de Superficies y Coloides, Alhambra, Madrid (1970)
- Matijevic, E, Surface and Colloid Science, Wiley, New York (1969)
- Heimhertz PC, Principles of Colloid and Surface Chemistry, Dekker, New York (1977)
- Miller CA, Noegi P, Interfacial Phenomena, Surfactant Science Series, vol. 17, Dekker, New York (1985)
- Lykelma J, Fundamental of Interface and Colloid Science, Academic Press, London (1993)
- Evans DF, Wennerström H, The Colloidal Domain, Wiley, New York, (1999)
- Hiemenz PC, Tajagopalan T, Principles of Colloid and Surface Chemistry, Dekker, New York (1997)

PROBLEMAS

1. -Estime el área por litro de solución en un sol de sulfuro de arsénico 0,12 % en peso, si las partículas tienen un radio de 1 nm o de 1 μm (= 10^{-6} m), que son los límites arbitrariamente establecidos para una solución coloidal. La densidad del sulfuro de arsénico es 3,4 g/cm^3.

2.-Una solución coloidal de cloruro de plata en agua se ha examinado mediante un ultramicroscopio. En el campo de visión de 0,05 mm de diámetro y 0,05 mm de profundidad se contaron 8,4 partículas en promedio. Si la solución se preparó diluyendo un cm^3 de una solución que contenía 0,0032 g de AgCl por cm^3, con 10.000 cm^3 de agua, ¿Cuál es el peso medio de las partículas de AgCl?.

Capítulo I

FENÓMENOS SUPERFICIALES Y LA ESTRUCTURA DE LA INTERFASE EN SISTEMAS UNICOMPONENTES

Las diferencias en la composición y en la estructura de las fases que están en contacto y, relacionado con ello, el distinto carácter de las interacciones moleculares en el seno de las fases implican la aparición, en la superficie de separación entre éstas, de un peculiar campo de fuerza molecular insaturado y, como resultado, el aumento de la densidad de las funciones termodinámicas: de la energía libre, de la energía interna y de la entropía en la superficie en cuestión. La enorme superficie de la interfase, inherente a los sistemas dispersos, determina la especial importancia que tienen en estos sistemas los fenómenos desarrollados en la divisoria de las fases, o sea, los fenómenos superficiales o interfasiales.

De acuerdo con Gibbs, la interfase se considera como una capa de espesor finito, en la cual la composición y las características termodinámicas se diferencian de aquéllas que son propias de las fases colindantes en su volumen. Este enfoque permite describir de modo estrictamente fenomenológico a las propiedades de la superficie de separación de las fases, en función de funciones termodinámicas en la capa superficial en exceso en comparación con el volumen de las fases, sin recurrir a conceptos acerca de la estructura molecular de la capa superficial ni a valores concretos de su espesor.

1. Algunas relaciones de la termodinámica de la superficie de ruptura en un sistema unicomponente

En un sistema unicomponente, dos fases, por ejemplo, líquido y vapor, pueden coexistir en equilibrio tan sólo si entre ellas existe una superficie divisoria estable. Según Gibbs, la estabilidad de la interfase está determinada (a temperatura constante) por el crecimiento de la energía libre de Helmholtz[71] del sistema F para un aumento de la interfase A: $dF/dA > 0$; este enfoque permite relacionar con la superficie cierto exceso de energía libre, la ***energía libre superficial*** F_A, proporcional al área de la interfase:

$$F_A = A\frac{dF}{dA} = A\sigma \qquad (I\text{-}1)$$

donde la magnitud σ (En algunos textos se usa γ) es el valor de la energía libre superficial específica que corresponde a la unidad de interfase, es decir, el trabajo necesario para la formación isotérmica reversible de una unidad de superficie.

Se puede introducir el concepto de σ como de fuerza que se opone al aumento del área de la superficie. La existencia de esta fuerza se ilustra con el experimento de Dupré. En un marco rígido en forma de Π (de ancho d) con un tabique móvil, está extendida una película de agua con jabón (las condiciones de estabilidad de esta película se examinan en los capítulos IX y X). Se aplica la fuerza F_1 al tabique. Cuando el tabique móvil se desplaza una distancia *l* tiene lugar un aumento del área de la película de magnitud Δld, y la energía libre del sistema se incrementa en $\Delta F_A = 2\sigma\Delta l$ (el coeficiente 2 refleja la existencia de dos lados en una película de este tipo). Por consiguiente, la fuerza F_2 que actúa sobre el tabique del lado de la película es igual a

$$F_2 = \frac{\Delta F_A}{\Delta l} = 2\sigma d \qquad (1\text{-}2)$$

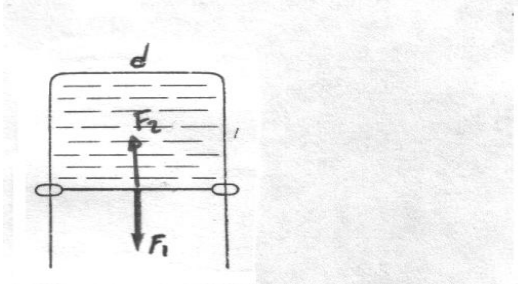


Figura I-1: Representación del experimento de Dupré.

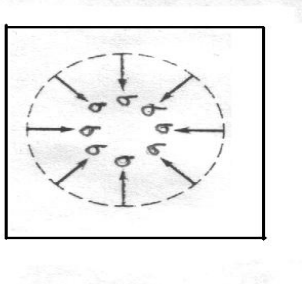


Figura I-2:Representación de la acción de la tensión superficial.

[71] Es decir, a volumen constante.

La condición $F_1 = F_2 = 2\sigma d$ corresponde al equilibrio entre la película y la fuerza exterior. De este modo, la magnitud σ puede interpretarse como energía libre superficial o como fuerza aplicada a una unidad de longitud del contorno que limita la superficie y orientada a lo largo de esta superficie perpendicularmente a dicho contorno. Para la película representada en la **fig. I-1**, la función de la parte del contorno lo desempeña el tabique móvil. Esta fuerza se denomina ***tensión superficial.*** Sus unidades son tanto $mJ/m^2 = erg/cm^2$ como mN/m = dina/cm.

La acción de la tensión superficial puede interpretarse como un conjunto de fuerzas que tiran de los bordes de la superficie atrayéndolos hacia el centro. Estas fuerzas se representan en la **fig. 1-2** mediante flechas vectores; la longitud de las flechas refleja el valor de la tensión superficial y la distancia entre éstas corresponde a la unidad de longitud adoptada.

Para los líquidos, la tensión superficial es numéricamente igual a la energía libre específica[72] superficial. Para los sólidos el problema es más complicado: en este caso, a la par de la magnitud escalar de la energía superficial específica, numéricamente igual a la tensión superficial, se considera, además, otra magnitud distinta (que, a veces, también se denomina "tensión superficial"), relacionada con las tensiones mecánicas de carácter tensorial existentes en las capas superficiales.

2.-Naturaleza de la interfase

La existencia de la energía libre superficial puede explicarse por el carácter específico (no compensado) de las fuerzas moleculares (por el carácter no saturado de los enlaces) en la superficie de separación de las fases, debido a lo cual la formación de una nueva superficie requiere una inversión de trabajo para hacer salir cierta cantidad de moléculas desde el interior de las fases hacia su superficie, donde las interacciones entre las moléculas se diferencian de Ias interacciones en el volumen de las fases. En las proximidades de la interfase, a distancias del orden del tamaño de las moléculas, no puede conservarse la homogeneidad de la composición y de las propiedades características para cada fase; de acuerdo con las palabras de J. W. Gibbs, *"incluso en el caso de que fuese así en lo que se refiere a las densidades de los componentes, en cuanto a la densidad de la energía, tal cosa, en general, no podría tener lugar puesto que el alcance de la acción molecular no es infinitamente pequeño. Pero también sabemos, por observación, que una masa experimenta una influencia notable de una superficie próxima tan sólo dentro de los límites de muy pequeñas distancias con respecto a la misma, lo que es el resultado natural del alcance ínfimo de la acción molecular notable..."*. En otras palabras, entre las fases existe una capa heterogénea más o menos fuertemente desarrollada en la cual se efectúa la transición de las propiedades características de una fase a las de la otra. Gibbs dio a esta capa de transición de propiedades heterogénea el nombre de ***superficie física de ruptura***, o, simplemente, ***superficie de ruptura.***

Los fenómenos de tensión superficial e interfasial se pueden explicar fácilmente en función de estas fuerzas. Las moléculas que están situadas en el seno de un líquido están sometidas a fuerzas de atracción en todas direcciones, mientras que las que están ubicadas, por ejemplo, en la interfase líquido-aire experimentan fuerzas atractivas no equilibradas con un empuje resultante hacia el interior (**Figura 1-3)**. Tantas moléculas como sea posible abandonarán la superficie para pasar al interior del líquido, con lo cual la superficie tenderá contraerse espontáneamente. Por esta razón las gotas de líquido y las burbujas de gas tienden a tomar una forma esférica.

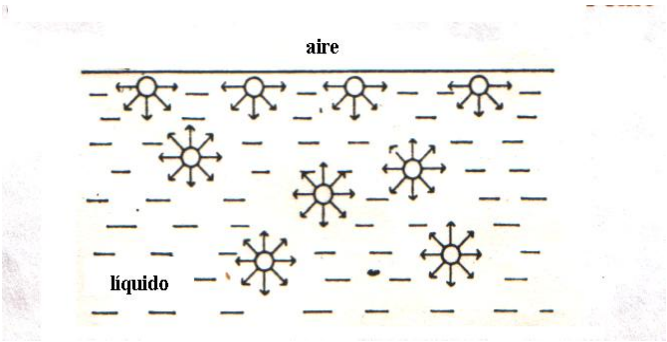


Figura 1-3: Fuerzas de atracción entre moléculas en la superficie y en el interior de un líquido.

Las mismas consideraciones valen para las interfases entre dos líquidos inmiscibles. De nuevo hay un

[72] *i.e.*, por unidad de área.

desequilibrio de fuerzas intermoleculares, pero de magnitud menor. Las tensiones interfasiales normalmente tienen valores situados entre los de las tensiones superficiales de los dos líquidos en cuestión.

Lo dicho hasta ahora presupone una situación estática. Sin embargo, una superficie de líquido aparentemente tranquila está en un estado de extraordinaria turbulencia a escala molecular, como consecuencia del tráfico en dos direcciones entre el seno del líquido y la superficie y entre la superficie y la fase vapor. El promedio de la vida media de una molécula en la superficie de un líquido es alrededor de 10^{-6} s.

TABLA 1-1

Tensiones superficiales y tensiones interfasiales de líquidos frente a agua a 20 °C (mN/m).

Líquido	σ_o	σ_i	Líquido	σ_o	σ_i
agua	72,75	-	etanol	22,3	-
benceno	28,88	35,0	n-octanol	27,5	8,5
ácido acético	27,6	-	n-hexano	18,4	51,1
acetona	23,7	-	n-octano	21,8	50,8
CCl_4	26,8	45,1	mercurio	485	375

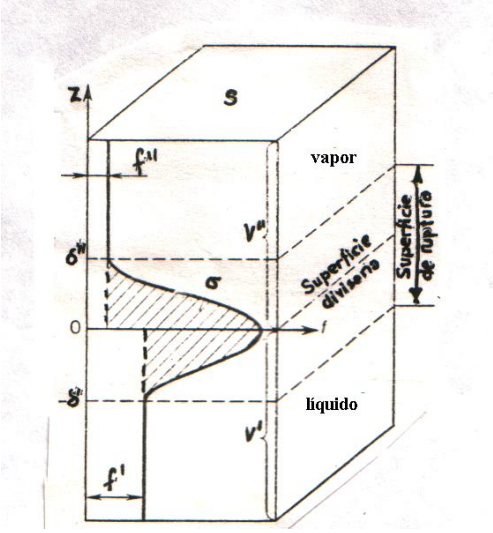


Figura 1-4: Variación de la densidad de energía libre en la superficie de ruptura.

Se pueden analizar las particularidades del estado termodinámico de la materia en la interfase examinando la variación de la ***densidad de la energía libre f*** a medida que se atraviesa la superficie de ruptura al pasar de una fase a otra. Si en el volumen V a presión P hay N moles de materia, entonces la magnitud *f*, es decir, la derivada de la energía libre (de Helmholtz) del sistema con respecto al volumen a presión y temperatura constantes (y, por consiguiente, también a concentración constante) es igual a

$$f = (\partial F/\partial V)_{T,P} = [\frac{\partial}{\partial V}(G - PV)]_{T,P} = (\partial G/\partial V)_{T,P} - P = = \frac{\partial G.\ \partial N}{\partial N\ \partial V} - P$$

donde G es la entalpía libre (o energía libre de Gibbs) del sistema; $\partial G/\partial N = \mu$ es el potencial químico, y $\partial N/\partial V = c$, la concentración de la sustancia examinada. Por consiguiente:

$$f = \mu c - P \qquad (1\text{-}3)$$

Para fases que se encuentran en equilibrio y separadas por una superficie plana, los valores de μ y P son iguales. De acuerdo con la relación (I-3), la diferencia entre densidades de energía libre en las fases puede relacionarse en este caso, únicamente, con la distinta concentración de materia en éstas. La densidad de la energía libre en el vapor es mucho menor que en el líquido **(fig. I-4)**.

3.-Exceso superficial de energía libre

Siguiendo a Gibbs, se dará la definición del exceso de energía libre en un sistema unicomponente bifásico, por ejemplo, líquido-vapor. Se elige dentro de la superficie física de ruptura una superficie geométrica convencional que lleva el nombre de ***superficie divisoria***.

Se destaca un prisma cuya generatriz ("caras") es perpendicular a la superficie divisoria. Este prisma comprende el volumen V' en el lado del líquido y el volumen V'' en el lado del vapor (véase la **fig. I-4**). Trácese a la distancia - δ' un límite por debajo del cual la densidad de la energía libre es igual, aproximadamente, a su valor en el seno del líquido: $f \approx f'$ = constante, y a la distancia +δ', otro límite por encima del cual $f = f''$ = constante es la densidad de la energía en el seno del vapor. La capa comprendida entre estos límites cuyo espesor es de δ' + δ''. correspondiendo con lo expuesto anteriormente, representa la superficie física de ruptura. En virtud de las propiedades particulares dc la superficie de ruptura, la energía libre F del sistema real examinado resulta superior a la energía libre F' + F'' = f'V' + f''V'' del sistema ideal en que las densidades de la energía libre de cada fase f' y f'' sean constantes en todo el volumen de las fases hasta la superficie divisoria (geométrica), es decir:

$$F > F' + F''$$

El exceso de energía libre del sistema real, en comparación con el sistema ideal es igual a

$$F_A = F - (f'V' + f''V'') = \sigma A$$

donde σ es el exceso de energía libre introducido anteriormente, que corresponde a la unidad de área A.

Se analiza ahora la relación de la magnitud σ con el carácter de la variación de la densidad de la energía libre en la capa superficial. La energía libre de un sistema ideal en que la superficie divisoria está trazada en el plano z = 0 es igual a

$$F' + F'' = \left(\int_{-\infty}^{0} f'dz + \int_{0}^{+\infty} f''dz\right)A$$

mientras que la energía libre del sistema real es igual a

$$F = \left[\int_{-\infty}^{+\infty} f(z)dz\right]A$$

El exceso de energía libre del sistema por unidad de superficie es

$$\sigma = \frac{F - (F' + F'')}{A} = \int_{-\infty}^{0} [f(z) - f']dz + \int_{0}^{+\infty} [f(z) - f'']dz \qquad \text{(I-4)}$$

Debido a que, fuera de la superficie de ruptura, las desviaciones de la densidad de la energía libre con respecto a su valor en masa son pequeñas, los límites infinitos en las integrales de la expresión (I-4) pueden sustituirse por las coordenadas - δ' y δ'' de los planos que limitan la superficie de ruptura por el lado de cada una de las fases:

$$\sigma = \int_{-\delta'}^{0} [f(z) - f']dz + \int_{0}^{+\delta''} [f(z) - f'']dz \qquad \text{(I-4a)}$$

Geométricamente, la magnitud σ puede representarse en el plano mediante el área sombreada y limitada por la curva $f(z)$, las rectas $f = f'$ y $f = f''$ y el segmento de la recta z = 0.

4.-Razonamiento más riguroso

Como se advierte a partir de la **fig. 1-4**, para este enfoque la magnitud σ resulta dependiente de la superficie divisoria elegida. Sin embargo, la tensión superficial -magnitud que se determina directamente por

vía experimental- no puede depender del modo de analizar la estructura de la superficie. Esta contradicción está relacionada con el hecho de que el análisis elemental realizado con anterioridad no es general; la expresión (I-4) corresponde a la magnitud σ solamente para una posición de la superficie divisoria (para la llamada ***"superficie equimolecular"***, véase el capítulo II). Para otras posiciones de la superficie divisoria la expresión (I-4) proporciona otra magnitud. Esta magnitud ψ, además del trabajo "mecánico" de formación de una nueva superficie σ, incluye el trabajo "químico" relacionado con el perfil de la función μc(z) en la superficie de ruptura y dependiente de la posición de la superficie divisoria.

Para dar la definición de la magnitud σ, invariante con respecto a la posición de la superficie divisoria, conviene examinar la variación en la capa superficial de la diferencia *f(z)* - μc(z). Esta diferencia, en los volúmenes de fases separados por una superficie plana, es la misma e igual a la presión P con signo negativo **(fig. 1-5)**. En cambio, en las regiones heterogéneas del sistema pertenecientes a la superficie de ruptura, la presión P adquiere carácter complejo (tensorial); en otras palabras, aquí no se cumple la ley de Pascal. Al mismo tiempo, la relación entre la densidad de la energía libre *f* y la concentración y presión puede describirse por la expresión (I-3) solamente en aquéllas regiones del sistema en las cuales se cumple la ley de Pascal y la presión P tiene naturaleza escalar (en la ecuación no pueden sumarse directamente la magnitud escalar y la magnitud tensorial).

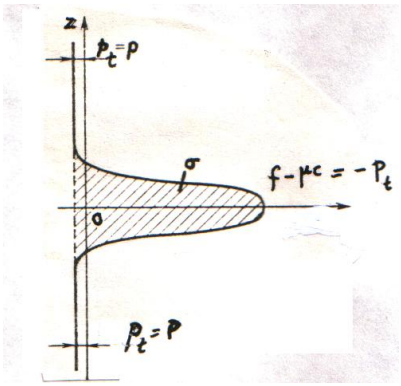


Figura 1-5: Variación de la magnitud *f*(z) - μc(z) en la superficie de ruptura.

De este modo, la magnitud -(*f* - μc) que tiene dimensión de presión y que puede designarse por medio de P_T, es igual a la presión P tan sólo en los volúmenes de las fases, mientras que en la capa superficial $P_T \neq P$. Por analogía con la expresión (I-4) se escribe la expresión para la energía superficial libre σ en forma de

$$\sigma = \int_{-\infty}^{0} \{[f(z) - \mu c(z)] - (f' - \mu c'\}dz + \int_{0}^{\infty} \{[f(z) - \mu c(z)] - (f'' - \mu c'')\}dz$$

Las expresiones entre paréntesis en ambas integrales son idénticas e iguales a -P, mientras que las que están entre corchetes representan la magnitud $-P_T(z)$ que depende de la coordenada vertical z. Por consiguiente,

$$\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} [P - P_T(z)]dz \qquad \text{(I-5)}$$

Esta expresión recibió el nombre de ***ecuación de Bakker***.

La magnitud P_T puede considerarse como ***"presión tangencial"*** que actúa en un plano paralelo a la superficie y tiende a disminuir el área del límite de separación de las fases (la magnitud P_T representa la componente (en el plano mencionado) del tensor de presión axialmente simétrico respecto al eje z). Tomando en consideración que la diferencia entre P_T y P es importante tan sólo dentro de los límites de la superficie de ruptura, la ecuación de Bakker puede escribirse en la siguiente forma:

$$\sigma = \int_{-\delta'}^{+\delta''} (P - P_T)dz \qquad \text{(I - 5a)}$$

El espesor de la superficie de ruptura en condiciones lejos de las críticas tiene dimensiones moléculas

iguales a $\delta' + \delta''$ aproximadamente igual a varios b (donde b es el diámetro de las moléculas igual a fracciones de nm o a varios Å), es decir, $\delta' + \delta''$ equivale a unos 10^{-9} m; los valores de la tensión superficial σ se encuentran comúnmente, entre 10 a 10^3 mJ/m^2 (o sea, mN/m, o dina/cm). El valor de la magnitud $P - P_T$ en la capa superficial, aproximadamente cae entre $\sigma/(\delta' + \delta'') \approx 10^7 - 10^9$ Pa (de 100 a 10 000 atm). En otras palabras, la "presión tangencial" P_T en la superficie de ruptura es negativa y muy grande en comparación con la presión hidrostática P en los volúmenes de las fases. El signo negativo de la magnitud P_T refleja, precisamente, la tendencia de la superficie a reducir su área.

La tensión superficial σ, que es la medida macroscópica de la tendencia de la superficie a reducirse, puede considerarse, de este modo, como característica integral de las fuerzas específicas que actúan en la capa superficial. El valor de esta fuerza tangencial es numéricamente igual al área comprendida entre la curva $P_T(z)$ y la recta P y no depende de la posición de la superficie divisoria ideal (véase la **fig. I -5)**, precisamente tal como debe suceder para una magnitud que se mide de manera directa. Esta circunstancia, cuando se examinan los fenómenos superficiales en superficies planas, permite elegir cualquier posición de la superficie divisoria, lo que se utilizará, precisamente, en el capítulo II en la deducción de la ecuación de Gibbs. Ahora bien, cuando se analizan superficies curvadas, la situación, como se demostrará en el capítulo II, es más complicada: en este caso entre las dos fases existe una diferencia de presiones que conduce a que el método de descripción de los fenómenos superficiales dependa, en principio, de la elección de la superficie divisoria, con la particularidad de que existe cierta posición de esta superficie divisoria llamada ***"superficie de tensión"*** que proporciona determinadas ventajas desde el punto de vista de la evidencia física de la descripción.

5.-Excesos termodinámicos superficiales específicos

Por analogía con el exceso de energía libre de la superficie, σ, es posible introducir las características de los excesos específicos (por unidad de superficie) de la energía interna ε y de la entropía η en la capa superficial:

$$\frac{\Delta E}{A} = \varepsilon = \frac{E - e'V' - e''V''}{A} = \int_{-\infty}^{} (e - e')dz + \int_{0}^{\infty} (e - e'')dz \qquad (1\text{-}6)$$

y

$$\frac{\Delta S}{A} = \eta = \frac{S - s'V' - s''V''}{A} = \int_{-\infty}^{0} (s - s')dz + \int_{0}^{\infty} (s - s'')dz \qquad (I\text{-}7)$$

donde E es la energía interna de todo el sistema; S, su entropía; *e'*, *s'* y *e ''*, *s ''*, las densidades de la energía interna y de la entropía en las fases en contacto, respectivamente, y V' y V'', sus volúmenes.

De la definición de la energía libre (de Helmholtz) su densidad está ligada con la densidad de la energía interna *e* y la de la entropía *s* por la relación

$$f = e - sT \qquad (l\text{-}8)$$

siendo en este caso

$$s = -\partial f/\partial T \qquad (I\text{-}9)$$

La sustancial condensación de la energía libre en la superficie de ruptura significa que en ésta debe ser elevada también la densidad de la energía interna. La relación entre las magnitudes en exceso ε, σ y η puede obtenerse mediante el formalismo termodinámico en masa:

$$\sigma = \varepsilon - \eta T \qquad (I\text{-}10)$$

Así, la relación análoga a la (I-9) se escribe en la forma

$$\eta = -d\sigma/dT$$

y la ecuación de Gibbs-Helmholtz toma la forma

$$\varepsilon = \sigma - T\frac{d\sigma}{dT} \qquad \text{(I-11)}$$

Las investigaciones experimentales han demostrado **(fig. I-6)** que para la mayoría de los líquidos unicomponentes no asociados, lejos del punto crítico, la función σ(T) es aproximadamente lineal:

$$\sigma = \sigma_0 - \alpha(T - T_o) \qquad \text{(I-12)}$$

donde σ_0 es el valor de la tensión superficial para cierta temperatura T_o mayor que la temperatura de fusión, y α, una constante empírica. Eötvös propuso una ecuación parecida más compleja que describe con mayor precisión la tensión superficial de los líquidos en función de la temperatura.

La comparación de la expresión (I-12) con la expresión (I-10) demuestra que la constante α no es sino la entropía superficial en exceso $\eta = \Delta S/A$ (que, prácticamente, no depende de la temperatura). De este modo, los valores de $\alpha = \eta$ hallados experimentalmente e insertados en la **Tabla I-2** evidencian que la magnitud de la entropía superficial en exceso depende poco de la naturaleza de la materia y para una gran cantidad de sustancias es próxima a 0,1 $mJ/m^2.K$ (0,1 $ergio/cm^2$ K).

TABLA I-2

Características energéticas de la superficie (σ, η, ε) y del volumen (H) de fases condensadas en el límite con aire.

Sustancia	T (K)	σ (mN/m)	η (mN/mK)	ε (mN/m)	H (J/mol)	$\frac{H}{4(V_m)^{2/3}(N_A)^{1/3}}$ (mN/m)
H_2	14,7	2,9	0,14	5	910	2,8
N_2	70	10,5	0,19	24	5700	16
NH_3	284	23	0,14	63	21000	70
octano	293	21,8	0,06	39	-	-
benceno	293	28,9	0,13	67	23000	35
agua	293	72,7	0,16	119	45000	190
NaCl	1096	114	0,07	180	-	-
Hg	273	480	0,22	540	50000	300
Zn	750	753	0,4	1050	-	-
Pt	2273	1820	-	-	-	-

Para una molécula en la superficie (o, en forma aproximada, para un grado de libertad) (suponiendo que hay 10^{19} moléculas/m^2 de diámetro molecular b ≈ 0.3 nm) la entropía superficial en exceso con respecto a las moléculas en el interior de la fase es 0,1 $mJ.m^{-2}.K^{-1}/10^{19}$ $m^{-2} \approx 10^{-23}$ J/K, lo que corresponde al valor de la constante de Boltzmann, $k_B = 1{,}6.10^{-23}$ J/K. Este incremento de la entropía en la capa superficial de un líquido puro puede interpretarse como mayor movilidad de las moléculas en la capa superficial en comparación con el volumen de la fase. La comparación de las ecuaciones (I-11) y (I-12) da

$$\varepsilon = \sigma_0 - \alpha(T - T_o) + \alpha T = \sigma_0 + \alpha T_o = \text{const.}$$

Por consiguiente, la energía interna superficial en exceso en un amplio intervalo de temperaturas no depende de la temperatura (véase la **fig. I-6**) y puede considerarse - como destacó Einstein - como una característica universal de la superficie de las fases líquidas (véase la **Tabla I-2**). La constancia de ε demuestra que la capacidad calorífica superficial en exceso con respecto a la existente en el seno de la fase líquida, $C_A = d\varepsilon/dT$ en la capa superficial del líquido unicomponente (en el caso examinado) es igual a cero. Esto significa, a su vez, que la superficie no comunica a las moléculas grados de libertad complementarios; y el valor positivo finito de η evidencia que los grados de libertad disponibles tienen una entropía más alta (éstos son "más libres").(Como se sabe de la teoría de la capacidad calorífica de Einstein-Debye, la entropía de las oscilaciones es tanto más alta cuanto menor es la rigidez del enlace de las partículas oscilantes).

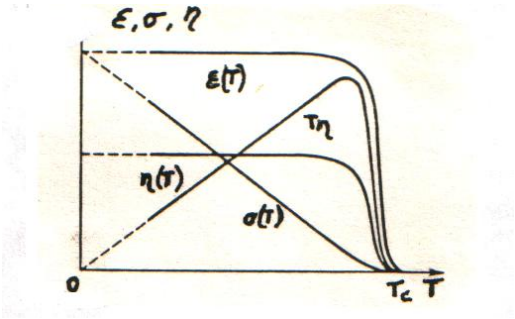


Figura 1-6: Parámetros termodinámicos específicos en exceso en la capa superficial en función de la temperatura. Energía libre σ, energía interna ε, entropía η y calor latente de formación de la superficie, ηT.

La disminución de la tensión superficial σ con el aumento de la temperatura, siendo constante el valor de ε, corresponde al aumento del calor latente de formación de la superficie ηT.

En las proximidades de la temperatura crítica se aproxima la composición de las fases y, debido a ello, se produce la desaparición de los excesos superficiales de las funciones termodinámicas; en este caso, en un intervalo de varios grados, se observa una disminución brusca de los valores de ε y de η, así como la desviación de la función σ(T) respecto a la recta (véase la **fig. I-6**).

6.- Energía superficial y las interacciones intermoleculares en la fase condensada

En el párrafo anterior se ha introducido la definición macroscópica de la energía libre superficial y total como exceso de energía en la capa superficial. Ahora se abordará esta cuestión desde un punto de vista algo distinto: sobre la base del análisis aproximado de la energética de interacción de las partículas que forman el cuerpo, o sea, de átomos, moléculas o iones (que en el caso general se denominarán, para mayor brevedad, "moléculas").

Se toma como estado inicial (estado de comparación) un gas fuertemente enrarecido. La condensación -la formación de un líquido o de un cristal - conduce a la disminución de la energía de este sistema como resultado de saturación de las fuerzas de adhesión de las moléculas en la fase condensada. Tal disminución de la energía por mol de sustancia $\Delta U < 0$ que, por su sentido físico, corresponde a la energía (calor) de sublimación H_{subl} o de evaporación $H_{ev.}$ (con signo opuesto) (Aquí y en algunos lugares más adelante se comparan las magnitudes U y H sin hacer diferencia entre las mismas, por cuanto se examinan fases condensadas), es igual a

$$H \approx - \Delta U \approx - \frac{1}{2} Z N_A u_{11} \qquad (I\text{-}13)$$

donde Z es el número de coordinación (número de vecinos de la molécula) en el volumen de la fase condensada en estudio; N_A el número de Avogadro y $u_{11} < 0$, energía de adhesión de dos moléculas vecinas **(fig. I-7)**. Sin embargo, para las moléculas que resultan encontrarse en la superficie, donde el número de vecinos es menor y no tiene lugar la saturación mutua de las fuerzas intermoleculares, esta disminución de la energía en el proceso de condensación será menor en valor absoluto en la magnitud σA (o, más exactamente, en εA, donde A es el área de la superficie), es decir, el nivel de energía de las moléculas en la superficie resultará superior a la de las moléculas en el volumen de la fase condensada (véase la **fig. I-7**). En otras palabras, el exceso de energía de la capa superficial puede interpretarse como una disminución no total de energía al establecerse los enlaces intermoleculares, como resultado de que los enlaces superficiales quedan no compensados.

Energía de las moléculas gaseosas 0----------

↑

$0.5u_{11}Z \approx - H_{subl}/N_A$

Energía de las moléculas en la superficie

↑ $\sigma/ N_A \approx - 0.5u_{11}Z_A$

Energía de las moléculas en la fase condensada ----------

Figura 1-7: Esquema mostrando la disminución de energía libre por mol de sustancia, en el paso de moléculas desde la fase gaseosa hacia el volumen de material condensado y en la superficie de éste.

7.-Trabajo de cohesión

Para obtener la relación de la energía superficial con la adhesiva de las moléculas en el volumen de la fase condensada se introduce la magnitud W_{coh}, llamada ***trabajo o energía de cohesión.*** Esta magnitud puede definirse como el trabajo que es necesario realizar en un proceso isotérmico reversible de separación de una columna de sección unitaria en dos partes:

Puesto que en este proceso se forman dos superficies de área unitaria, el trabajo de cohesión es igual al doble de la tensión superficial, o sea, $W_{coh} = 2\sigma$. Si a la unidad de área de la superficie le corresponden n_A moléculas, cada una de las cuales, antes de la división del cuerpo en partes, estaba en interacción con Z_A moléculas vecinas de la otra mitad del cuerpo, entonces $W_{coh} \approx n_A Z_A \left| u_{11} \right|$. En este caso, la energía superficial puede evaluarse como

$$\sigma = \frac{W_{coh}}{2} \approx \frac{1}{2} n_A Z_A \left| u_{11} \right| \qquad \text{(I-14)}$$

La densidad de moléculas en la superficie está ligada con el volumen molar V_{molar} y con el volumen de la molécula $V_{molec} = V_{molar}/N_A$ por la relación $n_A \approx (V_{molec})^{-2/3} = (V_{molar}/N_A)^{-2/3}$, de aquí

$$\sigma \approx \frac{H}{(V_{molar})^{2/3} N_A^{1/3}} \cdot \frac{Z_A}{Z} \qquad \text{(I-15)}$$

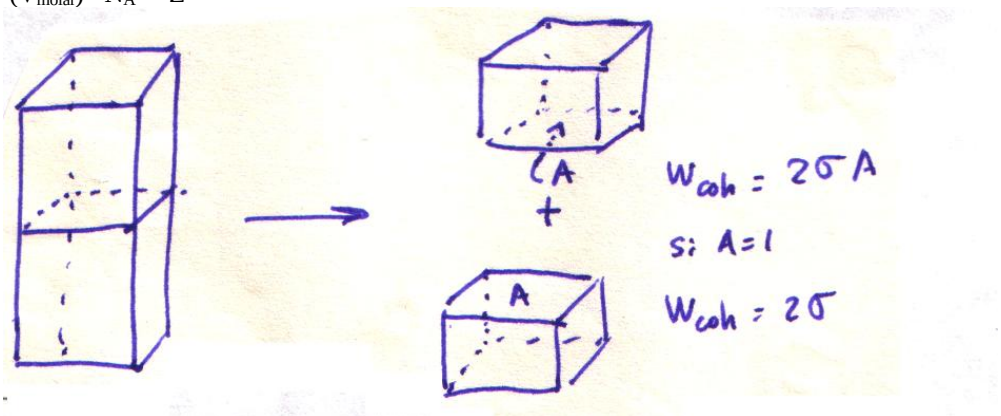


Figura 1-8: proceso de separación de una columna de material condensado para calcular el trabajo de cohesión.

donde el valor de Z_A/Z es del orden de algunas décimas, por ejemplo 1/4. Por consiguiente, en esta aproximación la energía superficial específica es proporcional al calor de evaporación (o de sublimación) e inversamente proporcional al volumen molar elevado a la potencia 2/3. Esta relación entre las magnitudes σ y H se denomina ***regla de Stefan***. Los datos insertados en la **Tabla I-2** muestran que la regla de Stefan se cumple aproximadamente: variaciones del calor de evaporación en tres órdenes de magnitud, al pasar desde los gases nobles y cristales moleculares a los compuestos iónicos y covalentes y los metales, producen aproximadamente igual crecimiento de la energía superficial específica. Para los sólidos, para los cuales es difícil determinar la magnitud σ (véase más detalladamente el **§ 4 de este capítulo**) la relación (I-15) permite estimar el posible valor de la energía superficial.

Los valores de los calores de evaporación y de sublimación son próximos. Cerca del punto de fusión también se diferencian poco las densidades del sólido y de la masa fundida que se forma a partir de éste. Consecuentemente, son también aproximadamente iguales los valores de las energías superficiales en los límites líquido-vapor $\sigma_{liq.gas}$ y sólido-vapor (gas) $\sigma_{sól.gas}$. A diferencia de ello, la energía de interfase $\sigma_{sól.liq}$ en la superficie de separación del sólido con su masa fundida es por lo general baja. Análogamente a como el calor de fusión es aproximadamente un 10 % del calor de evaporación, también para la tensión superficial $\sigma_{sól.liq}$ se observan valores que no superan más de la décima parte de la $\sigma_{liq.gas}$.

8.-Presión interna

Siguiendo a Rebínder, se analizará la relación de la energía superficial con otra magnitud macroscópica que caracteriza las interacciones intermoleculares, la presión interna. Para mayor sencillez y claridad supóngase que la fase líquida es prácticamente no volátil, o sea $f'' < f'$, y la densidad de la energía libre f varía linealmente en la superficie de ruptura de espesor $\delta' = \delta$ desde el valor en masa f' hasta cierto valor f_m (**fig. I-9)**. Se representa la tensión superficial σ como trabajo que es necesario gastar para hacer salir del seno de la fase a la capa superficial las moléculas contenidas en 1 m^2. $\delta = \delta$ m^3 de líquido, es decir, δ.n moléculas (n es el número de moléculas en 1 m^3 de líquido):

$$\sigma = k_1(f_m - f')\delta$$

donde k_1 es un coeficiente adimensional que, en la aproximación utilizada, vale 1/2. La magnitud K igual a

$$K = \frac{\sigma}{\delta} = k_1(f_m - f') \text{ J/m}^3 \qquad \text{(I-16)}$$

es la densidad media del exceso de energía, es decir, de la insuficiencia de energía adhesiva en la capa superficial; su orden es próximo al de la densidad de la energía adhesiva en el volumen de la fase.

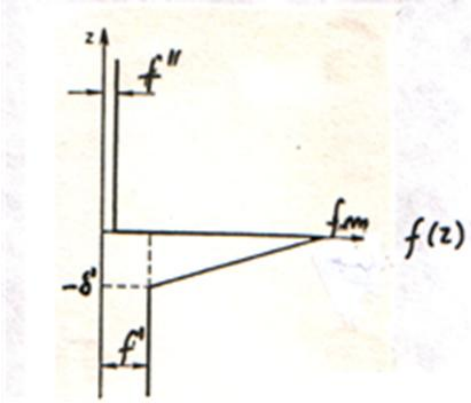


Figura 1-9: Dependencia esquemática de f(z) para un sistema líquido no volátil-vapor.

Para este enfoque, la magnitud K, tiene el sentido físico de la medida del "apretujamiento" de las moléculas en el interior del líquido debido a su atracción recíproca, es decir, su sentido es próximo a la ***presión interna (molecular)***: la fuerza que retiene las moléculas de líquido (o de sólido) en un volumen que resulta menor en varios órdenes que el que ocuparían las moléculas de esta sustancia en estado de gas ideal a la misma presión exterior P. En un gas ideal K = 0; en un gas real K corresponde a la corrección para la atracción en la ecuación de van der Waals. Ahora bien, en las fases condensadas la presión interna alcanza valores sumamente grandes. Si se toma en consideración que el espesor de la capa superficial δ es cercano al tamaño de las moléculas ($\delta \approx b$) y que los valores de σ se encuentran en un intervalo que va desde unidades hasta miles de mJ/m^2, entonces el valor de K va de 10^7 a $l0^{10}$ N/m^2 (es decir, llega a muchos miles de atmósferas). Por consiguiente, la presión interna (molecular) K y la presión tangencial P_T son magnitudes recíprocamente relacionadas de un mismo orden (compárese el párrafo 4).

De este modo, la presión interna K es el conjunto de todas las fuerzas elementales que actúan entre las moléculas (en un área de 1 m^2) y que es necesario superar para sacar las moléculas del volumen a la superficie. En otras palabras, para formar una nueva superficie es preciso realizar un trabajo contra las fuerzas de cohesión, y este trabajo, en el proceso isotérmico, se almacena en la capa superficial en forma de energía en exceso (con respecto a las moléculas del interior de la fase) que se caracteriza por la densidad $K \approx f_m - f'$ [J/m^3].

La interpretación de la energía superficial como medida de defecto de energía adhesiva en la capa superficial subraya que en la magnitud σ que se mide macroscópicamente se manifiesta la presión molecular K que no se puede determinar de modo directo; es racional considerar precisamente esta última magnitud como una característica primaria de la adhesión de las moléculas en el seno de la fase.

9.-Naturaleza de las fuerzas de cohesión

Otras magnitudes de dimensiones iguales ($N/m^2 \equiv J/m^3$) y de valor del orden de magnitud de K determinan también otras propiedades de las fases condensadas (líquidas y sólidas) igualmente relacionadas

con el trabajo contra las fuerzas adhesivas (cohesivas). Tal es el módulo de elasticidad E igual a la fuerza que se aplica sobre una unidad de área para producir la deformación elástica del cuerpo (para un alargamiento convencional del 100 %). A estas magnitudes pertenece también la llamada resistencia teórica de un cristal ideal P_{id}, o sea, la fuerza que se debe aplicar a una unidad de sección de un cuerpo para que tenga lugar la ruptura simultánea de todos los enlaces en esta sección. Puesto que $V_m \approx N_A b^3$ y la regla de Stefan puede escribirse en forma de $H/V_m \approx \sigma/b$, también pertenece a esta serie de magnitudes la energía de sublimación H_{subl} mencionada anteriormente. De este modo, se establece una igualdad aproximada (por los órdenes de magnitud):

$$\Delta H \approx E \approx P_{id} \approx \frac{\Delta H_{subl}}{V_m} \approx \frac{\sigma}{b} \approx \left| P_T \right| \qquad \text{(I-17)}$$

Las magnitudes ΔH, E, P_{id}, $\Delta H_{subl}/V_m$ y σ/b son características macroscópicas de las interacciones entre moléculas (o átomos o iones) como fuerzas adhesivas por unidad de área o como densidades de la energía de adhesión y, al fin de cuentas, poseen una misma naturaleza: la interacción de cargas eléctricas eficaces de orden de magnitud cercano a la carga del electrón e y separadas por distancias b que son del orden de distancias interatómicas.

La magnitud e^2/b, que en unidades SI se expresa como $e^2/4\pi\varepsilon_0 b$) y es igual, aproximadamente a 10^{-18} J (10^{-11} ergios), representa la energía, y la magnitud $e^2/4\pi\varepsilon_0 b^2 \approx 10^{-9}$ N (10^{-4} dinas) representa la fuerza de interacción de los átomos o moléculas vecinos, es decir, la estabilidad de su enlace. (La constante eléctrica (permitividad del vacío) ε_0 es igual a $8{,}85.10^{-12}$ F/m; la carga e del electrón es igual a $1{,}6.l0^{-19}$ C = $4{,}8.l0^{-10}$ ues(q)).

Estas magnitudes multiplicadas por el número de átomos (moléculas) correspondientes a 1 m^2 de sección del cuerpo $n_A = 1/b^2$ dan, respectivamente, una evaluación aproximada de la energía de cohesión $W_{coh} = 2\sigma \approx e^2/4\pi\varepsilon_o b^3 \approx$ varios 10^3 mJ/m^2 (ergios/cm^2), y las fuerzas de adhesión por 1 m^2 (o la energía de adhesión en la unidad de volumen):

$$K \approx P_{id} \approx E \approx \frac{H_{subl}}{V_{molar}} \cdot \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o b^4} \approx 10^{10}\ \text{N/m}^2\ (10^{11}\ \text{dina/cm}^2) \qquad \text{(I -17a)}$$

Las variaciones de la carga eficaz de las partículas desde el valor de e hasta fracciones de carga del electrón y de la distancia b dentro de los márgenes de varios Ångströms dan los valores de la magnitud σ desde unidades de mJ/m^2 para los gases nobles y decenas de mJ/m^2 para los "líquidos ordinarios" hasta miles de mJ/m^2 para los metales y compuestos con alto punto de fusión.

Evaluación de u_{11}

La evaluación elemental de la energía superficial, efectuada antes, puede precisarse por diferentes caminos, dependiendo de la naturaleza de la fase condensada y del carácter de las interacciones intermoleculares en ésta. Así, por ejemplo, la distancia intermolecular b puede determinarse comparando las fuerzas de atracción intermolecular y de la repulsión de Born de las moléculas a pequeñas distancias, la cual se genera en solapamiento de las envolturas electrónicas de las moléculas que se aproximan; la distancia de equilibrio $R \approx b$ (**fig. I-10**) corresponde al mínimo del potencial de interacción de las moléculas. Este último puede describirse mediante la relación de la forma:

$$u = -\frac{a_1}{R^n} + \frac{b_1}{R^m} \qquad \text{(I-18)}$$

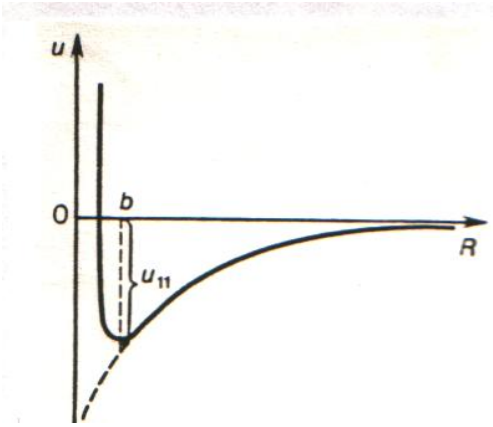


Figura 1-10: Energía potencial de interacción de dos moléculas en función de la distancia entre ellas.

El primer sumando de esta expresión describe la atracción mutua de las moléculas, y el segundo, su repulsión, donde el exponente m se toma igual a 10-12, mientras que el valor del,exponente n depende de la naturaleza de las fuerzas de atracción de las moléculas. Un incremento muy brusco de la energía de repulsión de Born a medida que disminuye la distancia entre las moléculas conduce a que para pequeños valores de n (para una interacción coulombiana de los iones) la profundidad del pozo de potencial u_{11}, (**fig. I-10**,) es determinada, fundamentalmente, por la energía de atracción de las moléculas en las cercanías de la posición de equilibrio.

Las relaciones expuestas antes entre las características macroscópicas de los sólidos (K, P_{1d}, E y H/V_m) y las magnitudes e y b son las más aplicables a la descripción de las propiedades de los cristales iónicos, para los cuales el potencial de las fuerzas de atracción entre iones individuales corresponde a la ley de Coulomb (n = 1). Sin embargo, en este caso es necesario tener en cuenta que a la par de la atracción de los iones más cercanos existe la repulsión de los iones de carga del mismo signo pertenecientes a la siguiente esfera de coordinación, otra vez la atracción en la esfera siguiente, etc., o sea, es necesario sumar las interacciones de todos los pares de iones (tomando en consideración sus signos) por ambos lados de la futura superficie de separación **(fig. I-11)**. Además, debe tenerse en cuenta la relajación parcial en la capa adjumta a la superficie, que ocurre durante la división del cristal en partes. La mencionada suma de las energías de interacción de diferentes iones da como resultado un coeficiente numérico de orden de una unidad; una pequeña diferencia entre este resultado y el obtenido por el cálculo realizado según el esquema simplificado está relacionada con la alternación de signos de las interacciones, cuando las acciones entre los iones alejados aproximadamente se compensan, y el aporte principal al trabajo de cohesión lo hacen los vecinos más próximos, proporcionando también la energía superficial.

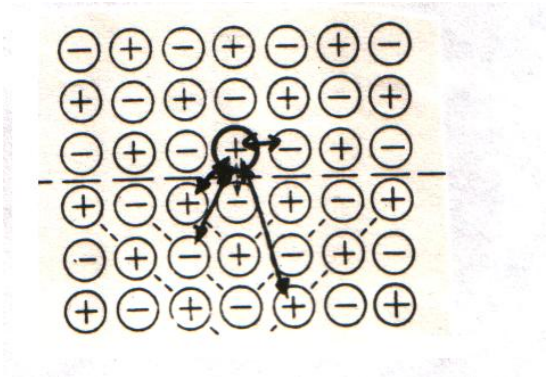


Figura 1-11: Esquema de adición de las interacciones en una red iónica.

Las interacciones de las moléculas no cargadas (que, con frecuencia. se denominan también de van der Waals, porque generan las correcciones en la ecuación de van der Waals) pueden describirse, de forma aproximada, mediante el potencial de Lennard - Jones:

$$u = -\frac{a_1}{R^6} + \frac{b_1}{R^{12}} \qquad \text{(I-18a)}$$

En el caso general, la constante de atracción intermolecular a_1 incluye tres componentes que

describen, respectivamente, la interacción de dos dipolos permanentes ***(interacción de orientación dipolo-dipolo o de Debye*)**, de un dipolo permanente con una molécula no polar ***(interacción de inducción o de Keesom)*** y la llamada ***interacción de dispersión*** de dos moléculas no polares de acuerdo con **London**:

$$a_1 = \underbrace{\frac{\mu^4}{24\pi^2\varepsilon_o^2 k_B T}}_{\text{Debye}} + \underbrace{\frac{\mu^2\alpha_{molec}}{2\pi\varepsilon_o}}_{\text{Keesom}} + \underbrace{\frac{3\,h\nu_o\alpha^2_{molec}}{4}}_{\text{London}} \qquad \text{(I-19)}$$

donde μ es el momento dipolar, α_{molec} la polarizabilidad de las moléculas; h, la constante de Planck; ν_o la frecuencia característica de oscilación de las cargas con la que está relacionada la interacción de las moléculas, y la magnitud $h\nu_o$ es la energía mínima de excitación mutua de las moléculas (corresponde a las regiones infrarroja, visible o ultravioleta del espectro electromagnético). Las interacciones de dispersión son producidas por la atracción entre un dipolo transitorio producido por la fluctuación dfe la ubicación de los electrones en una molécula y el momento dipolar de otra molécula inducido por el primero. En la interacción de moléculas individuales el primer sumando de la expresión (I-19) (interacciones de Debye) puede valer desde 0 (para moléculas no polares) hasta el 50 % o más (para moléculas con un momento dipolar grande, por ejemplo, las de agua). El segundo sumando (interacciones de Keesom) no excede, usualmente, de 5 a 10 % del total, mientras que al tercero, que refleja la interacción más universal de dispersión es, en muchos casos, más de la mitad de toda la energía de atracción, llegando al 100 % para los hidrocarburos no polares.

Una particularidad de las interacciones de dispersión es su aditividad aritmética, por lo menos aproximada. Para dos volúmenes de una fase condensada separados por un espacio se produce la adición de la atracción de las moléculas individuales (aunque el valor de la magnitud a_i puede ser diferente de su valor en el vacío debido a la influencia mutua de las moléculas en la fase condensada). El papel jugado por la componente de dispersión es de especial importancia en la interacción de las moléculas de las fases condensadas a distancias grandes (en comparación con las dimensiones moleculares). El momento dipolar total de las fases macroscópicas, es nulo en la mayoría de los casos: los dipolos permanentes que las integran se orientan en el espacio de tal modo que sus campos eléctricos se neutralizan mutuamente. Por el contrario, cada molécula de una dada fase se polarizará bajo la influencia de dipolos fluctuantes de otra fase y entrará en interacción con éstos. A raíz de ello, a grandes distancias la interacción de las moléculas de las fases condensadas y, por esta razón, también de las partículas que las mismas forman, está determinada prácticamente por completo por la interacción de dispersión. Este caso es especialmente importante en la interacción de las partículas de una fase dispersa a través de finas capas intercaladas del medio de dispersión, tema que se analiza detalladamente en el capítulo IX.

Para una discusión más detallada de las fuerzas de van der Waals, se recomienda el curso "Fuerzas Intermoleculares" de P.C. Schulz, accesible gratuitamente en el repositorio de la Biblioteca Central de la Universidad Nacional del Sur.

10.-Atracción molecular y constante de Hamaker

Para determinar el trabajo de cohesión, examinemos, siguiendo la llamada teoría microscópica de Hammaker y De Boer, los resultados de la suma de las interacciones de dispersión entre las moléculas contenidas en dos volúmenes semiinfinitos de una fase condensada separados por un huelgo plano de anchura h (**fig. I-12**). La esencia de este enfoque simplificado reside en la adición simple de las fuerzas de atracción de todas las moléculas comprendidas en estos volúmenes.

La energía de interacción de las fases U_{molec} se determina calculando para una unidad de área de la interfase. Consecuentemente, la magnitud U_{molec} es igual a la energía de interacción de las moléculas, que se encuentran en un cilindro infinitamente largo de sección unitaria A sobre el plano O_1, con las moléculas en todo el volumen situado bajo el plano 0_2. Esta adición de las interacciones dc las moléculas puede sustituirse, de forma aproximada, por la integración con respecto a cuatro coordenadas: una coordenada vertical en el volumen por encima de O_1 y tres coordenadas en el volumen bajo 0_2.

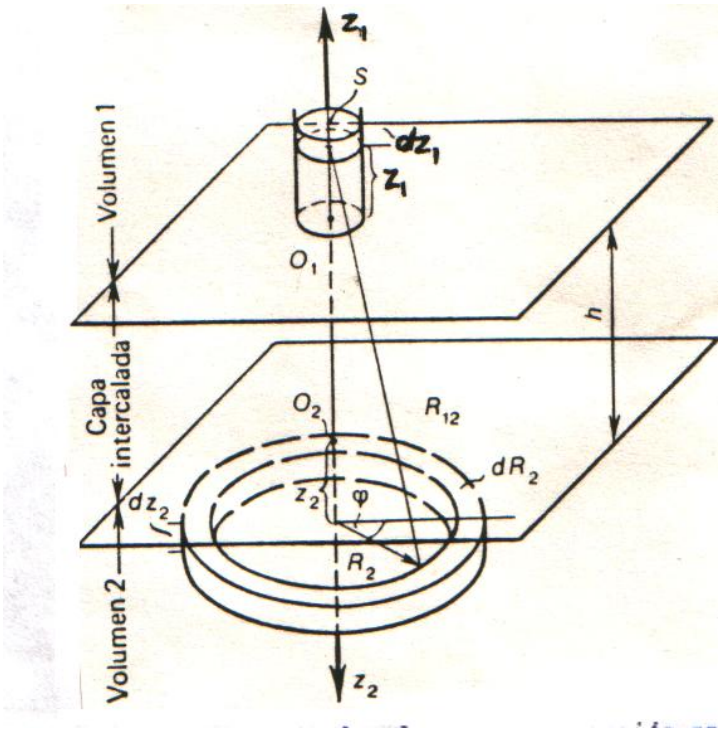


Figura 1-12: Adición de las interacciones moleculares de dispersión según Hamaker y De Boer.

A partir de la simetría del problema, se advierte que es conveniente valerse de coordenadas cilíndricas con los ejes verticales z_1 y z_2 (contando z_1 hacia arriba desde la superficie O_1 y z_2 hacia abajo desde la superficie 0_2), radio R_2 y ángulo φ (véase la **fig. I-12).** Es de suponer que todas las moléculas que se encuentran en el elemento infinitesimal $dV_1 = Adz_1$ del volumen 1 interactúan de modo igual con las del elemento infintesimal dV_2 del volumen 2 situado a una distancia R_{12} de dV_1. Por consiguiente:

$$U_{molec} = -n^2 a_1 \int_{z_1}\int_{z_2}\int_{R_2}\int_{\varphi} \frac{1}{(R_{12})^6} dz_1 dz_2 dR_2 d\varphi \qquad \text{(I-20)}$$

Aquí $a_1 = a_L = 3/4\ h\nu_o \alpha^2_{molec}$, puesto que se toman en consideración tan sólo las interacciones de dispersión; n es la concentración de las moléculas en los volúmenes 1 y 2 (moléculas por unidad de volumen). Puesto que todos los elementos del anillo z_2 = constante, R_2 = constante se encuentran a una distancia igual con respecto a dV_1 y el volumen de este anillo es $2\pi R_2 dz_2 dR_2$, el resultado de la integración con respecto a dφ puede anotarse en la forma

$$U_{molec} = -2\frac{A_{11}}{\pi} \int_{z_1}\int_{z_2}\int_{R_2} \frac{R_2}{(R_{12})^6} dz_1 dz_2 dR_2$$

La magnitud introducida $A_{11} = \pi^2 n^2 \alpha_L$ se denomina ***constante de Hamaker*** y tiene dimensión de energía (J). Las coordenadas R_2, R_{12} y $z_1 + z_2 + h$ están ligadas por la relación geométrica $R^2_{12} = R^2_2 + (z_1 + z_2 + h)^2$. La integración con respecto a R_2 da la interacción del elemento de volumen dV_1, con la materia que se encuentra entre los planos z_2 y $z_2 + dz_2$:

$$-\frac{A_{11}}{\pi} \int_{R_2=0} \frac{d(R^2_2) dz_1 dz_2}{[R^2_2 + (z_1 + z_2 + h)^2]^3} = -\frac{A_{11}}{2\pi(z_1 + z_2 + h)^4} dz_1 dz_2$$

La tercera integración - con respecto a z_1 - da la interacción del volumen 1 con la capa intercalada

del volumen 2 cuyo espesor es dz_2:

$$= \frac{A_{11}}{6\pi(z_2 + h)^3} dz_2$$

Finalmente, la cuarta integración -con respecto a z_2 - da U_{molec}:

$$U_{molec} = - \frac{A_{11}}{12\pi h^2} \qquad \text{(I-21)}$$

en unidades de energía por unidad de área de las superficies de separación. El signo menos corresponde a atracción. Notar que la integración con respecto a cuatro coordenadas aumenta en cuatro unidades la potencia de la distancia: desde -6 hasta -2.

Un método más estricto de cálculo de la interacción de dispersión de dos volúmenes, fue desarrollado por Lifshits en su teoría macroscópica. Para una discusión más detallada se recomienda el curso "Fuerzas Intermoleculares" de P.C. Schulz, accesible gratuitamente en el repositorio de la Biblioteca Central de la Universidad Nacional del Sur.

11.-Atracción molecular y trabajo de cohesión

El trabajo de cohesión para una fase condensada con estructura molecular puede considerarse como el límite al cual tiende la magnitud U_{molec} a medida que se disminuye el espesor del huelgo h hasta el tamaño de las moléculas b; en este caso, para $h = h_o = b$

$$\frac{1}{2} W_{coh} = \sigma = - \frac{1}{2} U_{molec}(b) \approx \frac{A_{11}}{24\pi b^2} \qquad \text{(I-22)}$$

Se sobreentiende que a distancias comparables con las dimensiones de las moléculas, la sustitución, realizada anteriormente, de la suma de interacciones de las moléculas individuales por la integración pierde su fundamento. Por esta razón a la magnitud b se le puede atribuir tan sólo cierto valor eficaz que corresponde, por su origen, a las distancias intermoleculares.

12.-Otras componentes de la tensión superficial

Para las sustancias orgánicas cuyas moléculas contienen grupos polares, además de fuerzas de dispersión, es necesario examinar componentes no dispersivas de la interacción, relacionadas, en particular, con la presencia de dipolos y de multipolos permanentes, especialmente, con la formación de enlaces de hidrógeno; tales fuerzas actúan, preferentemente, entre los vecinos más próximos y, a diferencia de las interacciones de dispersión, no se suman a grandes distancias en el volumen de las fases. Consecuentemente, la energía superficial puede dividirse en componentes dispersiva σ^d y no dispersiva σ^n (de acuerdo a Foux):

$$\sigma = \sigma^d + \sigma^n$$

La aportación de una u otra componente a la energía superficial depende sustancialmente de la naturaleza de la fase. Para las fases condensadas no polares, por ejemplo, para los hidrocarburos saturados, en los cuales entre las moléculas actúan solamente las fuerzas de dispersión, $\sigma^n \approx 0$ y $\sigma \approx \sigma^d \approx 20$ mJ/m^2. Para un líquido polar - agua - la aportación principal (≈ 70 %) a la energía de la interacción molecular se debe a los enlaces de hidrógeno y las interacciones dipolares, mientras que las fuerzas de dispersión aportan no más del 30 %; ésta es la causa de que para el agua $\sigma^n \approx 50$ mJ/m^2 y $\sigma^d \approx 20$ mJ/m^2.

En los compuestos iónicos y covalentes, así como en los metales, la componente dispersiva σ^d se diferencia de sus valores para las sustancias no polares orgánicas, principalmente, dentro de los límites de la diferencia de sus densidades. La tensión superficial σ de los compuestos en los cuales la cohesión se debe, preferentemente, a las interacciones no dispersivas (altamente energéticas, de valencia) alcanza valores muy altos (de 10^3 mJ/m^2 o más). Por esta causa, para estas sustancias la aportación de la componente dispersiva σ^d a la tensión superficial σ resulta no tan importante como para los hidrocarburos. No obstante, también en estos casos, las fuerzas de atracción a grandes distancias, que implican los fenómenos de pérdida de estabilidad en los sistemas coloidales, están relacionados con las fuerzas de dispersión de largo alcance. Estas fuerzas, debido

a su carácter aditivo, hacen un aporte determinante a la interacción entre partículas grandes comparadas con las moléculas.

Está claro que todo lo expuesto acerca de la aportación de las interacciones de dispersión y no dispersión a la magnitud de la tensión superficial es válido también para la magnitud del trabajo de cohesión.

La igualdad W_{coh}, = 2σ tiene lugar para cualquier fase líquida: polar o no polar. En efecto, en el acercamiento de dos volúmenes de sección unitaria hasta su contacto directo, cuando h = b, ocurre su confluencia y desaparecen por completo dos superficies de separación (interfases) con energía total igual a 2σ. En cambio, la igualdad $2\sigma = - U_{molec}(b)$ es válida solamente para las fases líquidas no polares, en las cuales la interacción de las moléculas se debe a las fuerzas de dispersión $\sigma \approx \sigma^d$.

13.-Sólidos y energía libre del borde de granos

El acercamiento de dos volúmenes de fase sólida hasta su contacto directo no es seguida por su completa fusión ni siquiera en el vacío. Como consecuencia de la pequeña movilidad de las moléculas en un cuerpo sólido, las diferencias de la estructura en la superficie y en el volumen no pueden desaparecer espontáneamente. De este modo, incluso en el contacto directo de los sólidos aparece un límite físico real de separación con un valor característico de energía libre específica $\sigma^* \neq 0$, que en el caso de dos cristales se denomina ***energía libre específica del límite o borde de granos*** $\sigma_{b.gr}$**.** Ésta es la causa de que también para los sólidos no polares la magnitud $- U_{molec}(b)/2$ resulta menor que la energía superficial σ, es decir, $-U_{molec}(b) = 2\sigma - \sigma^*$.

El borde de grano de un cuerpo sólido policristalino unicomponente representa una superficie específica de separación de dos volúmenes de la misma composición que se encuentran en el mismo estado de fase (sólido). La estructura de los bordes de grano y su energía superficial libre específica $\sigma_{b.gr}$ son determinados, en muchos aspectos, por el grado de alteración de la orientación de los granos unos con respecto a otros. Si la alteración de la orientación mutua de porciones vecinas de los cristales (en este caso se denominan bloques) es pequeña, entonces el valor de $\sigma_{b.gr}$ es pequeño y crece aproximadamente de forma lineal con el aumento del ángulo de alteración de la orientación. En la **fig. I-1**3a está representada la forma más simple de tal límite "de pequeño ángulo" de los bloques; los bordes de los planos atómicos incompletos pueden considerarse como defectos lineales especiales de la estructura del sólido, llamados dislocaciones en el borde.

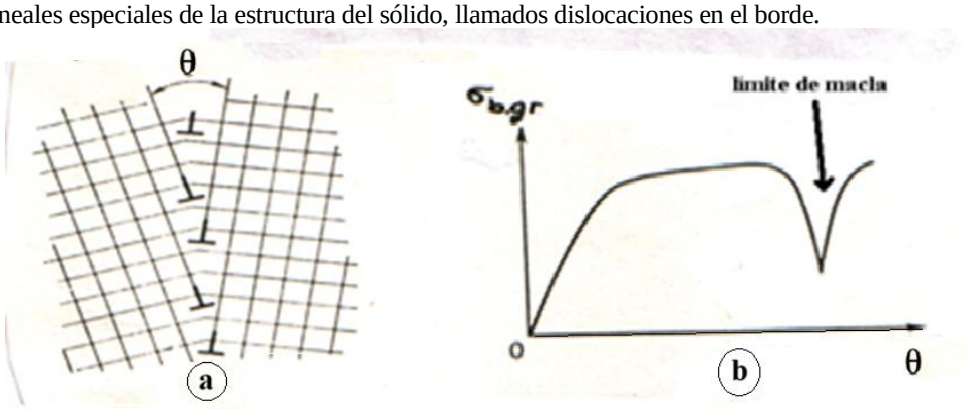


Figura 1-13: a) Esquema del borde de grano (para un pequeño ángulo de alteración de la orientación θ); b) Dependencia de la energía libre específica del borde de grano con el ángulo de alteración de la orientación.

Para granos muy desorientados, cerca del límite aparecen porciones de material reducido a estado amorfo, y el espesor de estas porciones puede ser del orden de varias distancias intermoleculares. La energía de estos bordes de granos "de ángulo grande" depende en menor grado de su desorientación, sin embargo, para ciertos ángulos de desorientación que corresponden, en particular, a los llamados ***límites de macla***, pueden aparecer mínimos bruscos en el valor de la energía del borde de grano **(fig. I -13b)**. Los valores máximos de la magnitud $\sigma_{b.gr}$ dependen de la naturaleza del sólido; generalmente, alcanzan un tercio del valor de la energía superficial de la divisoria sólido-vapor para los metales y aproximadamente la mitad para los cristales iónicos.

La elevada energía de las zonas de un cuerpo sólido cerca del borde de granos y de otros defectos de la estructura genera la alta actividad química del material sólido en las proximidades de la salida de estos defectos a su superficie. Esta circunstancia puede intensificar sustancialmente el desarrollo de los diferentes procesos de interacción de los sólidos con las fases que los rodean, incluyendo los numerosos procesos catalíticos y de corrosión. El estudio de la influencia que la estructura defectuosa de los sólidos ejerce sobre su actividad química, constituye uno de los objetivos primordiales de la relativamente nueva rama de la ciencia denominada química del estado sólido.

14.-Influencia de la curvatura de la superficie sobre el equilibrio en un sistema unicomponente

Hasta el momento hemos analizado los fenómenos superficiales en los sistemas en los cuales las fases coexistentes están separadas por una divisoria interfasial plana o prácticamente plana (con gran radio de curvatura). La curvatura de la interfase introduce cambios sustanciales en las propiedades termodinámicas del sistema, generando una serie de efectos importantes pertenecientes al conjunto de los fenómenos capilares. Para los sistemas altamente dispersos es característica una gran curvatura de las superficies de separación de las fases. Por esta razón es necesario tomar en consideración su influencia en el análisis de las propiedades termodinámicas de estos sistemas.

15.- Ley de Laplace o de Young-Laplace

Examinemos las condiciones de equilibrio entre una gota de radio r y un gran volumen de vapor a presión constante en cada una de las fases (pero no necesariamente igual entre las fases) y a temperatura constante. Supongamos que cerca del equilibrio, un pequeño número de moléculas pasa del vapor a la gota y produce un aumento del radio de la gota en ∂r; en este caso la presión y, por consiguiente, también el potencial químico de la sustancia quedan prácticamente constantes. Debido a la proximidad del sistema al equilibrio, es decir, al mínimo de su entalpía libre G, significa que $\partial G = 0$:

$$\partial G = -\Delta P \partial V + \partial (\sigma A) = -\Delta P \partial V + \sigma \partial A + A \partial \sigma = 0$$

donde $\Delta P = P' - P''$ es la diferencia entre la presión en la gota P' y en el vapor P''; V, el volumen de la gota, y A, su superficie.

Gibbs demostró que para una posición determinada de la superficie divisoria, la magnitud $\partial \sigma = 0$; esto ocurre en la llamada ***superficie de tensión***. Para la superficie de tensión se puede escribir:

$$\Delta P = \sigma \frac{\partial A}{\partial V} \qquad \text{(I-23)}$$

Para partículas esféricas $\partial A = 8\pi r \partial r$ y $\partial V = 4\pi r^2 \partial r$. Sustituyendo estas expresiones en la ecuación (I-23) se obtiene la ley de Laplace:

$$\Delta P = P_\sigma = \frac{2\sigma}{r} = P_{\text{interior del liquido}} - P_{\text{exterior del líquido}} \qquad \text{(I-24)}$$

r se mide dentro del líquido, por lo que es positiva en superficies convexas de éste, y negativo en las cóncavas (como en una burbuja) (**Figura 1-14)**. La magnitud $\Delta P = P_\sigma$ es la diferencia de las presiones existentes en fases vecinas separadas por una superficie curvada y se denomina ***presión capilar*** o ***presión de Laplace***.

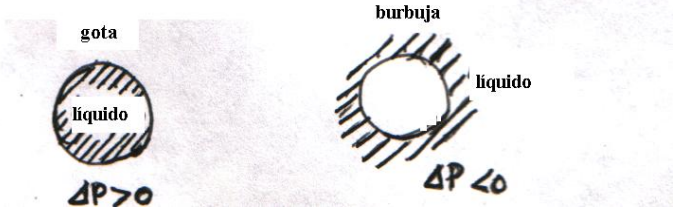


Figura 1-14: Si la superficie líquida es cóncava hacia el líquido, $\Delta P > 0$, si es convexa, $\Delta P < 0$ en el líquido.

En el caso examinado -el de una gota en vapor- la presión capilar es igual a la diferencia de presiones entre el líquido y el vapor; para el caso inverso -el de una burbuja de vapor en líquido- esta presión es igual a la presión en la burbuja en exceso en comparación con la en el líquido. La presión capilar puede considerarse como un incremento que, dependiendo del signo de la curvatura, aumenta o disminuye la presión molecular interna K, en comparación con la presión molecular en el caso de existir una superficie de separación plana K_o, es decir, $K(r) = K_o + P_\sigma$.

Para una gota de agua de 1 μm de radio la presión capilar P_σ es de cerca de $2\sigma/r \approx 1{,}5.10^5$ Pa (1,5 atm), o sea, aproximadamente 0,1 % en comparación con la presión molecular del agua que se estima en $\sigma/b \approx$

2.10^8 Pa (2000 atm). Para gotitas de 100 Å de radio el valor de P_σ llega ya a un 10 %, aproximadamente, con respecto a la magnitud K.

De acuerdo con la ecuación dc Laplace, la acción del campo de fuerza de la superficie curvada sobre las fases en contacto es análoga a la acción de una película elástica con tensión σ dispuesta en la superficie de tensión. En este caso conviene tener presente que las propiedades de la capa superficial no son iguales a las de una película elástica: la tensión superficial σ no depende de su área A, mientras que la tensión de una película elástica crece a medida que aumenta su deformación. Para soluciones, sin embargo, puede manifestarse una dependencia de la tensión superficial con respecto al área de la superficie, relacionada con el efecto de Gibbs (véase el capítulo IX).

Como ya se ha mencionado, en el examen de los límites curvados entre fases, las distintas superficies divisorias dejan de ser equivalentes. En el caso dado interesa no sólo la magnitud σ, sino también, como se ve a partir de la ecuación de Laplace, el radio de curvatura de la superficie divisoria r, que depende de la elección de su ubicación. Precisamente, la posición de la superficie divisoria equivalente a la capa superficial real tanto por la magnitud σ, como por la coordenada de su "aplicación" fue introducida por Gibbs como la "***superficie de tensión***". Para grandes radios de curvatura de la superficie y teniendo en cuenta el pequeño espesor de la superficie de ruptura, por regla general, se puede despreciar la diferencia en los radios de la superficie de tensión y de las otras posibles superficies divisorias (por ejemplo, la superficie equimolecular introducida en el siguiente capítulo).

La ley de Laplace es la ley fundamental de la teoría de la capilaridad. En el caso general (para las superficies no esféricas) esta ley puede escribirse en la forma

$$P_\sigma = \sigma(1/r_1 + 1/r_2) \qquad \text{(I - 24a)}$$

donde r_1 y r_2 son los radios principales de curvatura de la superficie. En el caso más simple de superficie esférica (burbuja o gota de líquido sin gravedad) ambos radios principales de curvatura son iguales y constantes a lo largo de toda la superficie.

16.-Forma de las gotas y burbujas

Para gotas y burbujas pequeñas, la forma aproximadamente esférica se mantiene también en el campo gravitatorio; lo expuesto es válido al observar la condición de $P_\sigma = 2\sigma/r \geq r(\rho' - \rho'')g$, es decir, $r^2 << a^2 = 2\sigma/(\rho' - \rho'')g$, donde ρ' y ρ" son las densidades de la fase líquida y del gas, respectivamente, y g, la aceleración de la gravedad. La magnitud a lleva el nombre de ***constante capilar.***

Si la condición anterior no se cumple, la forma de la superficie se desvía de la esférica. En este caso la gota sigue siendo simétrica con respecto al eje vertical, es decir, tiene la forma de un cuerpo de revolución. La presión capilar en una gota de este tipo (en la burbuja) varía con la altura: el gradiente de alturas Δz se corresponde con la diferencia de presiones capilares ΔP_σ igual a

$$\Delta P_\sigma = (\rho' - \rho'')g\Delta z$$

De la geometría analítica se sabe que los radios principales de curvatura de una superficie de revolución se encuentran en el mismo plano que el eje de revolución Oz (por ejemplo, en el plano zOz en la **fig. I-15)**. Estos ejes están ligados con la forma de la sección de la superficie del cuerpo de revolución trazada por el plano xOz mediante las relaciones

$$r_1 = \frac{[1 + (dz/dx)^2]^{3/2}}{d^2z/dx^2}$$

$$r_2 = x\frac{[1 + (dz/dx)^2]^{1/2}}{dz/dx}$$

Al sustituir en la ecuación de Laplace los radios principales de curvatura por estas expresiones y teniendo en cuenta la dependencia de la presión capilar con respecto a la coordenada vertical z, se obtiene la forma diferencial de la ecuación de Laplace. La integración de esta ecuación diferencial (generalmente en forma numérica) da una descripción matemática rigurosa de la superficie de una gota grande en equilibrio o de una burbuja, así como del menisco capilar en un campo gravitatorio. La determinación de la forma de equilibrio de la superficie constituye la base de una serie de métodos de medición de la tensión superficial de los límites de separación de fases móviles: líquido - gas y líquido - líquido **(**véase el § 4**)**.

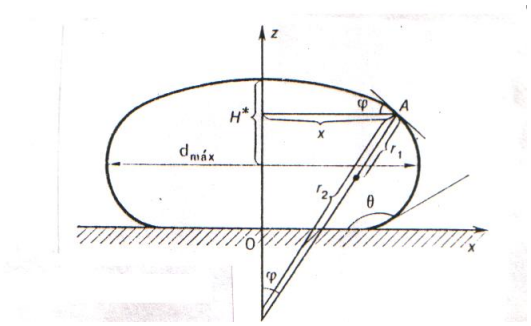


Figura 1-15: Forma de equilibrio de una gota o burbuja sobre un soporte sólido.

En el contacto de un líquido con cuerpos sólidos interviene como característica importante el ángulo que se forma entre las superficies del líquido y del sólido: es el llamado ***ángulo interfacial de humectación*** o ***ángulo de contacto*** (ángulo θ en la **fig. I-16)** cuya naturaleza se analizará en el **capítulo III.** Cabe señalar que el ángulo θ refleja el grado de afinidad o, como se dice con frecuencia, la "filia" entre la superficie del sólido y la del líquido: cuanto mejor es la humectación (menor el ángulo de contacto) tanto más afines son el sólido y el líquido. Cuando hay una buena humectación de un sólido por el agua ($\theta < 90^o$) se habla de la ***hidrofilia*** de la superficie, y si el ángulo de contacto (ángulo interfasial) es grande (mayor que 90°), se habla sobre su ***hidrofobia***.

Algunos ejemplos característicos de la aparición de la presión capilar en el contacto de un líquido con cuerpos sólidos de distinta forma son los siguientes.

17.-Ascenso (y descenso) capilar

Analicemos el comportamiento de un líquido en un tubo capilar fino con un extremo sumergido en el líquido; en este caso se puede considerar que el menisco tiene forma esférica **(fig. I-16)**. Si el líquido moja las paredes del tubo capilar (el ángulo de contacto θ es agudo), su superficie será curvada con un radio de curvatura r negativo (menisco cóncavo). Como consecuencia, la presión del líquido bajo la superficie del menisco resulta disminuida en la magnitud $2\sigma/r$ en comparación con la presión bajo la superficie plana; el líquido se elevará por el tubo capilar hasta el momento en que la presión capilar sea equilibrada por la hidrostática de la columna del líquido ascendido, es decir,

$$P_\sigma = h(\rho' - \rho'')g \qquad \text{(I-25)}$$

donde ρ' y ρ'' son las densidades del líquido y de su vapor saturado (o del aire); g la aceleración de la gravedad, y h, la altura de elevación del líquido.

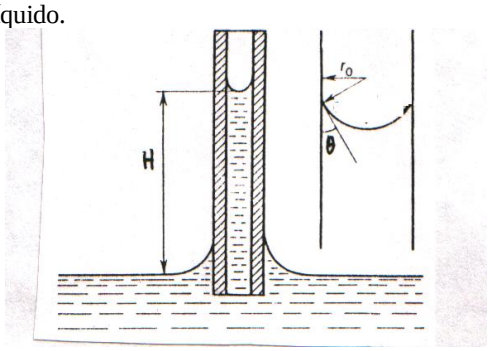


Figura 1-16: Ascenso de un líquido en un tubo capilar mojable.

La curvatura de la superficie del líquido en el tubo capilar es determinada por la humectación, o sea, por el valor del ángulo interfasial θ. El radio de curvatura del menisco, r, está ligado con el radio del tubo capilar fino, r_o, por la relación $r = r_o/\cos\theta$. La altura del ascenso capilar se estima por la ***fórmula de Yuren***:

$$h = \frac{P_\sigma}{(\rho' - \rho'')g} = \frac{2\sigma_{líq.gas}\cos\theta}{r_o(\rho' - \rho'')g} \qquad \text{(I-26)}$$

Cuanto mejor humecta el líquido a las paredes del tubo capilar, tanto más alto es el ascenso del

líquido en éste para un dado valor de $\sigma_{líq.gas}$. Cuando no hay humectación ($\theta > 90^o$), el líquido en el tubo capilar forma un menisco convexo; a lo que corresponde una disminución de la presión en el líquido bajo la superficie del menisco, y en lugar del ascenso del nivel del líquido tiene lugar su descenso (en comparación con la superficie de separación plana).

18.-Ley de Thompson (Lord Kelvin)

Sobre una gotícula pequeña, en la que el cociente superficie/volumen es alto, la presión de vapor es mayor que sobre la superficie plana correspondiente. La transferencia de líquido desde una superficie plana a una gotícula requiere un gasto de energía, puesto que el área, y por tanto la energía libre superficial de la gotita, aumentará.

Si el radio de una gotícula aumenta de r a r+dr, la superficie aumenta de $4\pi r^2$ a $4\pi(r + dr)^2$; es decir, en $8\pi rdr$, y el aumento en energía libre superficial será $8\pi\sigma rdr$. Si este proceso lleva consigo la transferencia de dn moles de líquido de la superficie plana con una presión de vapor P_o a la gotícula con una presión de vapor P_r, el aumento de energía libre vale $dn.RT.\ln P_r/P_o$, suponiendo que se cumple la ley de los gases ideales. Igualando estos aumentos de energía libre:

$$dn.RT.\ln P_r/P_o = 8\pi\sigma rdr$$

y como

$$dn = 4\pi r^2 dr\rho/M$$

se tiene que

$$\Delta\mu = RT.\ln P_r/P_o = \frac{2\sigma M}{\rho r} = \frac{2\sigma v}{r} \qquad \text{(I-27)}$$

donde ρ es la densidad del líquido, *v* el volumen molar del líquido y M la masa molecular. Por ejemplo, para gotitas de agua, suponiendo que σ es constante

Dependencia de P_r/P_o con el radio de la gota

r	P_r/P_o
10^{-5} cm	1,01
10^{-6} cm	1,1
10^{-7} cm	3,0

Esta expresión, conocida como la ***ecuación de Kelvin***, se ha comprobado experimentalmente. Puede también aplicarse a un menisco capilar cóncavo; en este caso la curvatura es negativa y es de esperar una disminución de la presión de vapor.

El efecto de la curvatura sobre la presión de vapor y la solubilidad es una explicación de la capacidad de los vapores y disoluciones a sobresaturarse. Si la condensación ha de tener lugar por medio de formación de gotitas que contienen tan sólo unas pocas moléculas, la presión de vapor alta que esto implica presenta una barrera energética al proceso, mientras que en presencia de materiales extraños esta barrera puede ser eliminada.

19.-Ecuación de Gibbs - Freundlich - Ostwald

Una relación análoga a la de Kelvin puede obtenerse también para la solubilidad c(r) del material de gotas y de cristales en función de su tamaño (***ecuación de Gibbs - Freundlich - Ostwald***):

$$c(r) = c_o \exp\left(\frac{2\sigma V_{molar}}{rRT}\right) \qquad \text{(I - 28)}$$

donde c_o es la solubilidad de la fase cuando está en cristales muy grandes.

20.-Cristales

El aumento del potencial químico de la materia en estado de dispersión está relacionado, desde el punto de vista formal, con la curvatura de la superficie de las partículas de la fase dispersa; ahora bien, en esencia, este aumento, de acuerdo con la expresión (I-23), que forma la base de la deducción de las leyes de Laplace y de Kelvin, se debe al incremento de la superficie y, por consiguiente, también de la energía superficial por unidad de volumen del material de la partícula.

El incremento de la fracción de átomos superficiales (con respecto al total) con la disminución del volumen de la partícula se observa también para los cristales, cuyas superficies están formadas por caras planas. Un examen análogo al realizado para partículas esféricas demuestra que para cristales pequeños, la variación del potencial químico de la materia componente, a medida que aumenta el grado de dispersión, es descrita por una expresión similar a la relación (I-28). En este caso el radio de la gota r debe sustituirse por la distancia entre cada cara y el centro del cristal h_i, y σ, por la energía libre específica superficial σ_i que corresponde a la i-ésima cara:

$$\Delta\mu = \frac{2\sigma_i v_{molar}}{h_i} \qquad \text{(I-29)}$$

La condición de equilibrio de las distintas caras del cristal es Δμ = constante; de aquí deriva la ***relación de Curie-Wulf,*** de acuerdo con la cual la razón entre la energía superficial de la cara σ_i y la distancia que la separa del centro del cristal h_i es constante para todas las caras de un cristal que se encuentra en estado de equilibrio:

$$\sigma_1/h_1 = \sigma_2/h_2 = \ldots \sigma_i/h_i = \text{constante} \qquad \text{(I-30)}$$

Esta relación surge también de la condición, formulada por Gibbs, del mínimo de energía libre superficial de un cristal en equilibrio:

$$\partial F = \partial[\Sigma_i \sigma_i A_i] = 0 \qquad \text{(I-31)}$$

De acuerdo con la ecuación de Curie-Wulf y la condición de Gibbs, las caras que poseen menor energía están situadas más cerca del centro del cristal y poseen la mayor área **(fig. I-17)**; las caras más alejadas tienen la menor energía superficial y resultan menos desarrolladas.

La ley de Kelvin es la base del fenómeno de condensación capilar y de la formación de gérmenes de una nueva fase (Capítulo IV) y de la destilación isotérmica (capítulo IX)

El fenómeno de condensación capilar consiste en la condensación del vapor en los finos poros capilares de adsorbentes sólidos a presiones menores que la presión de vapor sobre una superficie plana (a condición de que el condensado moje la superficie del adsorbente). De acuerdo con la ley de Kelvin, cuanto más finos son los poros del adsorbente, tanto menor es la presión para la cual tiene lugar la condensación. Este fenómeno se utiliza, en particular, en la recuperación (retorno a la producción) de disolventes volátiles en procesos industriales, como asimismo para el análisis de la geometría de los poros de los sorbentes, etc.

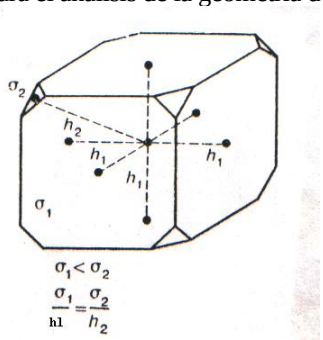


Figura 1-17: Forma de equilibrio de un cristal.

21.-Variación de la tensión superficial con la temperatura

La tensión superficial de la mayoría de los líquidos disminuye al aumentar la temperatura de modo prácticamente lineal, excepto en el caso de algunos metales, y se hace muy pequeña en la región de la temperatura crítica, cuando las fuerzas intermoleculares de cohesión tienden a cero.

Se han propuesto ***varias ecuaciones empíricas*** que relacionan la tensión superficial y la temperatura, de las cuales, la ***de Ramsay y Shields*** parece ser la más satisfactoria:

$$\sigma(Mx/\rho)^{2/3} = k_B(T_c - T - 6) \qquad \text{(I-32)}$$

donde M es la masa molecular del líquido, ρ la densidad, x el grado de asociación y T_c su temperatura crítica.

22.-Medida de la tensión superficial e interfacial

La característica principal de las propiedades de la superficie de separación de las fases -la energía libre específica superficial y la magnitud de la tensión superficial σ, numéricamente igual a la primera- puede determinarse con relativa facilidad y con gran precisión para los límites de separación móviles entre fases líquido - gas y líquido - líquido. Existe un gran número de métodos elaborados en detalle para la determinación de la tensión superficial. Se verán aquí sólo los principios generales de los métodos básicos de medición de la tensión superficial de los líquidos; al final del capítulo se examinarán también sucintamente algunos métodos de evaluación experimental de la energía libre superficial de los sólidos.

Los métodos de medición de la tensión superficial de los líquidos se dividen en estáticos, semiestáticos y dinámicos.

Los ***métodos estáticos*** se basan en la investigación del estado estable de equilibrio, al cual llega espontáneamente el sistema en estudio; lo dicho permite obtener los verdaderos valores de equilibrio de la tensión superficial, lo que es de especial importancia en el estudio de las soluciones, que necesitan un tiempo, a veces prolongado, para que se establezca el estado de equilibrio de las capas superficiales. Pertenecen a los métodos estáticos el del ascenso capilar, el de la gota (burbuja) asentada y de gota la pendiente, el de la gota giratoria, el de equilibrado de una placa (de desprendimiento), etc.

Los ***métodos semiestáticos*** de determinación de la tensión superficial, al igual que los estáticos, se basan en que el sistema alcance cierto estado de equilibrio, pero para los métodos semiestáticos este equilibrio es inestable. Aquí, la determinación de la tensión superficial descansa en el estudio de las condiciones en las cuales el sistema pierde su equilibrio.

Por cuanto la aproximación al límite de estabilidad del sistema puede efectuarse de modo muy lento, los métodos semiestáticos dan la posibilidad de obtener valores de la tensión superficial sumamente próximos a los de equilibrio. Sin embargo, durante la investigación de cada sistema nuevo es necesario seleccionar la velocidad óptima de aproximación al estado de equilibrio, con tal que las mediciones no sean demasiado prolongadas y, al mismo tiempo, puedan asegurar la obtención de resultados cercanos a los verdaderamente de equilibrio. Entre los métodos semiestáticos los más empleados son el de la presión máxima necesaria para la formación en el líquido de una burbuja (o de una gota de otro líquido), el de desprendimiento del anillo de la superficie del líquido y el del peso de las gotas (estalagmometría).

En el **método de la presión máxima (a)**, por efecto de un exceso de presión ΔP aplicado desde afuera, a través de un tubo capilar graduado (**fig. I-18**) se produce a presión una burbuja de gas (o una gota de otro líquido) en el volumen de un líquido.

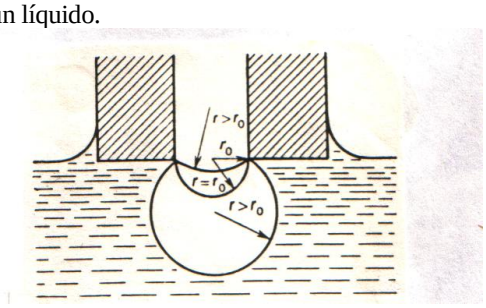


Figura 1-18: Variación del radio de curvatura de la superficie de una burbuja en la medición de la tensión superficial por el método de la presión máxima.

A medida que la burbuja se acrecienta el radio de curvatura de su superficie r disminuye, y cuando la superficie de la burbuja adquiere la forma de semiesfera, este radio llega a su valor mínimo, igual al radio del tubo capilar r_o. Para un ulterior aumento del volumen de la burbuja, el radio de curvatura de su superficie aumenta ($r > r_o$). Por consiguiente, la presión capilar $P_\sigma = 2\sigma/r$ para $r = r_o$ alcanza su valor máximo, igual a $2\sigma/r_o$. En consecuencia, para $\Delta P < 2\sigma/r_o$, el sistema es mecánicamente estable; para $\Delta P > 2\sigma/r_o$ la presión capilar no

puede compensar la presión aplicada ΔP: la burbuja pierde su estabilidad e hinchándose rápidamente, se desprende de la superficie. En este caso comúnmente tiene lugar una caída notable de la diferencia de presión en el tubo capilar y en el líquido exterior ΔP, circunstancia que permite registrar con precisión el valor máximo del gradiente de presión que corresponde a la condición $\Delta P_{máx} = 2\sigma/r_o$. Este valor se utiliza para la determinación de σ:

$$\sigma = \Delta P_{máx} r_o/2 \qquad \text{(I - 33)}$$

Si el diámetro del tubo capilar no es muy pequeño, entonces, para mayor exactitud de las mediciones es necesario introducir correcciones por la no-esfericidad de la superficie de la burbuja. Al igual que en una serie de otros métodos, aquí se recurre con frecuencia a las mediciones relativas, comparando los resultados con los datos para otro líquido para el cual el valor de σ se conoce con gran exactitud.

b. Método de la elevación capilar. Es el método más exacto de que se dispone para la medida de tensiones superficiales, cuando se emplea correctamente. Puesto que las medidas no implican una perturbación de la superficie, es posible seguir efectos del tiempo lentos.

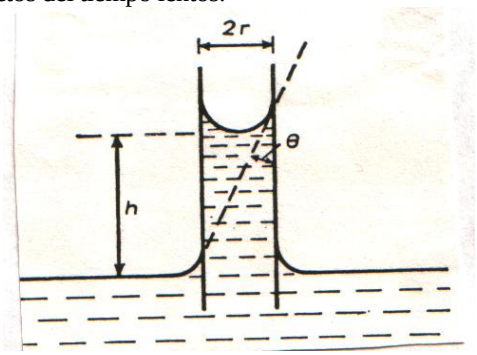


Figura 1-19: El método de elevación capilar.

La elevación de un líquido una altura h por un capilar estrecho de radio r viene dada por

$$\sigma = \frac{rh\Delta\rho g}{2\cos\theta} \qquad \text{(I-34)}$$

que para un ángulo de contacto nulo se reduce a

$$\sigma = \frac{rh\Delta\rho g}{2} \qquad \text{(I-35)}$$

donde Δρ es la densidad del líquido menos la del vapor.

Para medidas precisas es necesario hacer una corrección debida al menisco. En un capilar estrecho el menisco es aproximadamente hemisférico y, por tanto,

$$\sigma = \frac{1}{2} r(h + r/3)\Delta\rho g \qquad \text{(I-36)}$$

En el caso de capilares más anchos, hay que tener en cuenta que el menisco ya no tiene exactamente la forma hemisférica.

En la práctica, el método de la elevación capilar sólo se utiliza cuando el ángulo de contacto es cero, debido a la incertidumbre en la medida correcta de ángulos de contacto. Se puede comprobar si el ángulo es cero haciendo que el menisco alcance la posición de equilibrio sucesivamente desde arriba y desde abajo. Con un ángulo de contacto finito se aprecian diferentes posiciones de equilibrio, debido a las diferencias entre ángulos de contacto que avanzan o retroceden.

Normalmente se pueden obtener ángulos de contacto nulos con agua y la mayoría de los líquidos utilizando sencillamente capilares de vidrio bien limpios. ***En todos los experimentos de química de superficies es necesario una limpieza extrema.***

Una dificultad que presenta el método es la de obtener tubos capilares de diámetro interior uniforme, aunque una ligera elipticidad no es importante. En este sentido es conveniente utilizar tubos de termómetro.

Otro procedimiento consiste en ajustar el nivel del líquido del depósito para que el menisco esté situado en una determinada zona del capilar en la que se conozca la sección con precisión. Una variante utilizada consiste en medir la diferencia en la elevación capilar para tubos de diferente diámetro, con lo que se elimina la referencia a la superficie plana del depósito de líquido **(Fig.I- 20)**. Puesto que

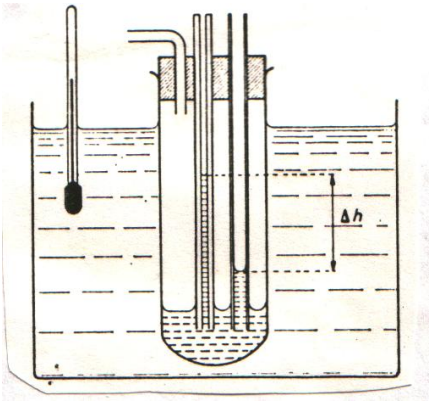


Fig. 1-20. Aparato de elevación capilar diferencial.

$$\sigma = \frac{1}{2} r_1 h_1 \Delta\rho g = \frac{1}{2} r_2 h_2 \Delta\rho g$$

entonces

$$\sigma = \frac{\Delta\rho g r_1 r_2 \Delta h}{2(r_1 - r_2)} \qquad \text{(I-37)}$$

El método del ascenso capilar puede dar la tensión superficial con una exactitud de determinación hasta décimas y centésimas de mN/m.

c. Método de la placa de Wilhelmy. Del brazo de una balanza se cuelga una placa de mica, una chapa de platino o un cubreobjetos de microscopio que se sumerge parcialmente en el líquido, como se indica en la **figura I- 21.**

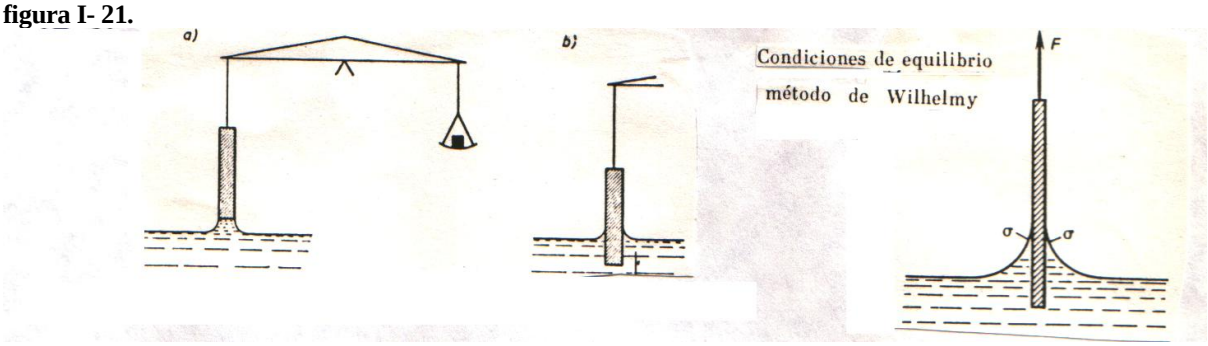


Figura I-21: Métodos de la placa de Wilhelmy: a) de separación, b) estático.

a) Cuando se usa como método de separación de la superficie (**Fig. I-21a**), el depósito que contiene el líquido va bajando gradualmente y se anota el tirón sobre 1a balanza en el punto de despegue. Para una lámina de longitud x, anchura y, y peso W, suponiendo un ángulo de contacto cero

$$W_{desprendimiento} - W = 2(x + y)\sigma \qquad \text{(I-38)}$$

b) El método de la lámina también puede utilizarse como un método estático (**Fig. I-21b**) para la medida de cambios de tensión superficial (véase la balanza de superficies). Se mide la variación de la fuerza necesaria para mantener la placa a un nivel de inmersión determinado al cambiar la tensión superficial.

d. Método del anillo. En este método se determina la fuerza necesaria para separar un anillo de la superficie, bien suspendiendo el anillo del brazo de una balanza, o utilizando un sistema de hilo de torsión (tensiómetro

Du Noüy). La fuerza para despegarlo está relacionada con la tensión superficial o interfasial por la expresión

$$\sigma = \frac{\beta f}{4\pi R} \qquad \text{(I-39)}$$

donde *f* es el empuje aplicado al anillo, en dinas, R el radio medio del anillo y β un factor de corrección.

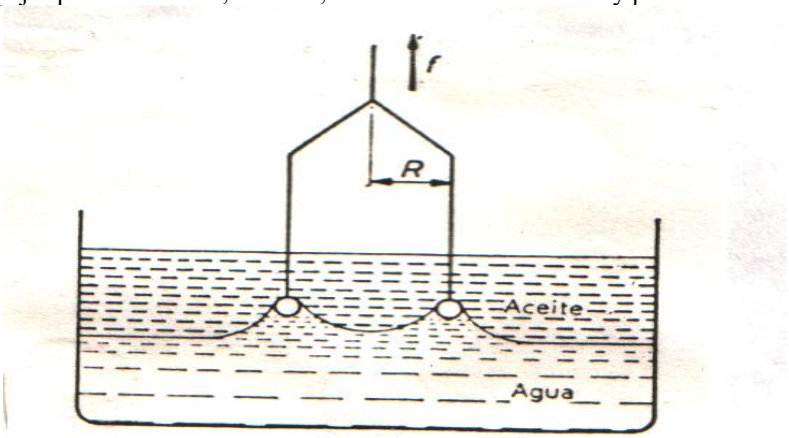


Figura I-22: Medida de la tensión interfasial por el método del anillo.

Para tener un ángulo de contacto nulo y, por tanto, constante, se utilizan anillos de platino cuidadosamente limpios con ácidos fuertes o flameándolos. Es esencial que el anillo repose plano en una superficie tranquila. Para medidas en interfases, el líquido inferior debe mojar con preferencia el anillo. Por ejemplo, para benceno sobre agua es adecuado un anillo de platino limpio, mientras que para agua sobre tetracloruro de carbono el anillo debe hacerse hidrofóbico.

El factor de corrección β tiene en cuenta que las fuerzas de tensión no están dirigidas verticalmente y también la complicada forma del líquido que cuelga del anillo en el momento de despegarse; por tanto, depende de las dimensiones del anillo y de la naturaleza de la interfase. Harkins y Jordan han tabulado valores de ß que también pueden calcularse con ***la ecuación de Zuidema y Waters***:

$$(\beta - a)^2 = \frac{4bf}{4\pi^3 R^3(\rho_1 - \rho_2)} + c \qquad \text{(I-40)}$$

donde ρ_1 y ρ_2 son las densidades de las fases inferior y superior; a = 0,7250 y b = $9{,}075 \times 10^{-4}$ para todos los anillos; c = 0,04534 -1,679r/R y r es el radio del hilo.

e. Métodos del volumen y del peso de gota. Consisten en medir el peso o el volumen de las gotas de un líquido que se desprenden lentamente de la punta de un tubo estrecho montado verticalmente **(Fig. I-23)**. En el momento de desprenderse las gotas

$$\sigma = \frac{\varphi mg}{2\pi r} = \frac{\varphi v \rho g}{2\pi r} \qquad \text{(I-41)}$$

donde m es la masa de la gota, v su volumen, ρ la densidad del líquido, r el radio del tubo y φ un factor de corrección. Es necesario el factor de corrección φ porque: a) la gota formada no se desprende completamente de la punta del tubo y b) las fuerzas de tensión superficial muy raramente son verticales. El factor φ depende del cociente $r/v^{1/3}$. Harkins y Brown han determinado empíricamente valores de φ. Se observa que son preferibles valores de $r/v^{1/3}$ comprendidos entre alrededor de 0,6 y 1,2 **(Fig. I-24)**.

Los aparatos de volumen de gota más convenientes para determinar las tensiones superficiales e interfasiales utilizan puntas lisas cuidadosamente pulidas y jeringuillas micrométricas como bureta. La punta del tubo ha de estar completamente mojada (r = radio externo), también pueden utilizarse puntas con bordes afilados. Para hacer medidas precisas, el montaje no ha de estar sometido a vibraciones y el último 10 por 100 de la gota se ha de formar muy lentamente (en aproximadamente 1 minuto).

f. Método de la gota pendiente. Se basa en fotografiar una gota en formación, o proyectar su imagen sobre papel milimetrado. Actualmente se puede captar la imagen ncon una cámara y analizarla con un prtograma de

computadora en tiempo real. A partir de la variación de las dimensiones de la gota se puede calcular la tensión superficial o interfasial.

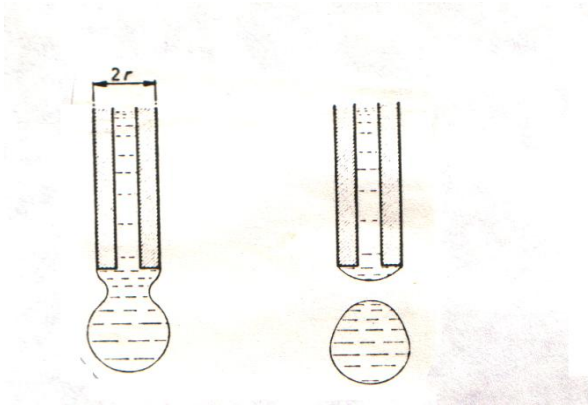


Figura I-23: Separación de una gota desde la punta de un tubo estrecho.

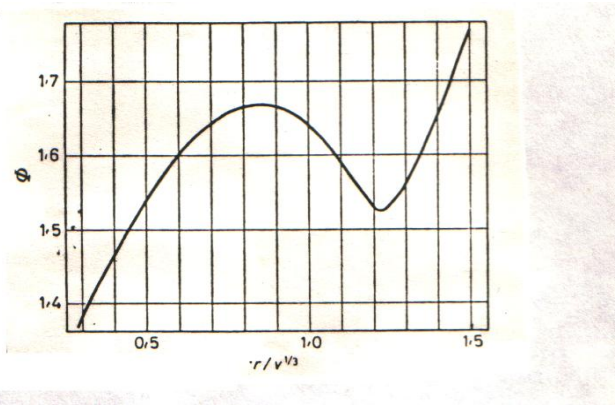


Figura I-24: Factor de corrección para los métodos de volumen y peso de la gota.

Un empleo más especial lo tienen los ***métodos dinámicos*** de determinación de la tensión superficial: éstos se aplican principalmente para estudiar los estados de no-equilibrio de las capas superficiales de los líquidos y la velocidad de establecimiento de la estructura de equilibrio de su superficie. En particular, lo expuesto se refiere al ***método de los chorros oscilantes*** **(g)**, que permite estudiar las propiedades de la superficie del líquido al cabo de intervalos de tiempo muy pequeños después de su formación. La esencia del método consiste en lo siguiente. Por medio de un orificio elíptico se crea un chorro en forma de cilindro elíptico. Por acción de las fuerzas de tensión superficial que tienden a dar al chorro una forma cilíndrica de sección circular, así como de las fuerzas de inercia, se establecen oscilaciones transversales del chorro: los ejes mayor y menor de la elipse cambian alternativamente de lugar. La teoría desarrollada por Rayleigh y, después, por Bohr y Sutherland, da la posibilidad de relacionar la longitud de onda en la superficie del chorro, que se determina experimentalmente por métodos ópticos, con la tensión superficial del líquido. La comparación de los valores obtenidos de la tensión superficial con los resultados de su determinación por los métodos estáticos o semiestáticos permite sacar conclusiones acerca de la velocidad de establecimiento de la estructura de equilibrio de las capas superficiales, de la cinética de adsorción, etc.

Este método permite la medida de tensiones superficiales de interfases recién formadas (alrededor de 0,01 s). El envejecimiento de la superficie se puede controlar en cierto modo alterando la velocidad de flujo.

h.-Método de la gota giratoria. Este método permite medir tensiones interfasiales muy bajas entre dos líquidos. Un tubo lleno de líquido se hace girar alrededor de su eje **(Figura 1-25)**.

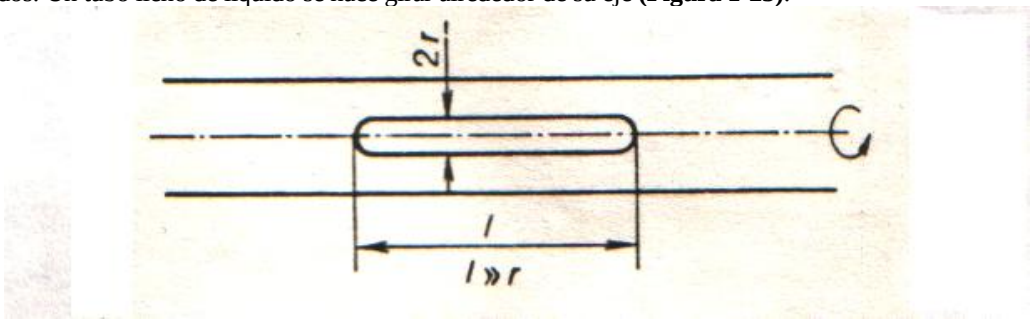


Figura 1-25: Forma de equilibrio de la gota giratoria.

En el tubo se introduce una gota de otro líquido de inferior densidad. Por la acción de la fuerza centrífuga, el líquido menos denso tiende a disponerse cerca del eje de rotación, y, sin tocar las paredes, se alarga en una columna fina. Al medir las dimensiones de la columna y la velocidad de rotación ω es posible determinar la tensión interfasial σ si se conoce la diferencia de densidades entre los líquidos. En primera aproximación se tiene:

$$\sigma = \frac{\omega^2(\rho_1 - \rho_2)r^3}{4} \qquad \text{(I-42)}$$

23.-Consecuencias y aplicaciones prácticas

El papel de los fenómenos capilares en la naturaleza y en la técnica es enorme. Condicionan la penetración de líquidos por los canales finos en los suelos, en las plantas y en las rocas, la impregnación de los materiales porosos y de los tejidos, la modificación de las propiedades mecánico-estructurales de los suelos y de los terrenos por su humectación, etc.

En la presión capilar se basa la porosimetría con mercurio, método que se utiliza ampliamente para la determinación del volumen de los poros y su clasificación según sus dimensiones en diferentes materiales porosos: cerámica, carbones, adsorbentes, catalizadores. El mercurio moja muy mal las superficies no metálicas, por lo que al introducirse el mercurio en un poro se produce una presión capilar "reactiva". Esta presión, con una exactitud suficiente, puede considerarse igual a $2\sigma/r$, donde r es el radio del poro (o el radio medio para los poros de configuración complicada). Al estudiar la dependencia del volumen del mercurio que penetra en una dada masa de polvo con respecto a la presión aplicada, es posible obtener la curva de distribución de los poros por sus tamaños. Para que el mercurio se introduzca en cuerpos con poros muy finos, de decenas a unidades de nanómetros, la presión capilar del mercurio que debe ser superada por la presión aplicada es del orden de 10^8-10^9 Pa (10^3-10^4 atm).

Un ejemplo interesante de la presión capilar se ve cuando dos partículas húmedas entre las cuales hay un menisco, que produce una fuerza de atracción **(Figura I-26)**. El menisco formado entre dos partículas próximas de radio r_o forma una superficie de revolución caracterizada en cada punto por dos radios de curvatura (En la **figura I-26a** son de signo opuesto: $r_1 > 0$ y $r_2 < 0$, con la particularidad de que $1/r_1 + 1/r_2$ = constante. Si $r_1 << r_2$, entonces las dos magnitudes r_1 y r_2 pueden considerarse aproximadamente constantes.

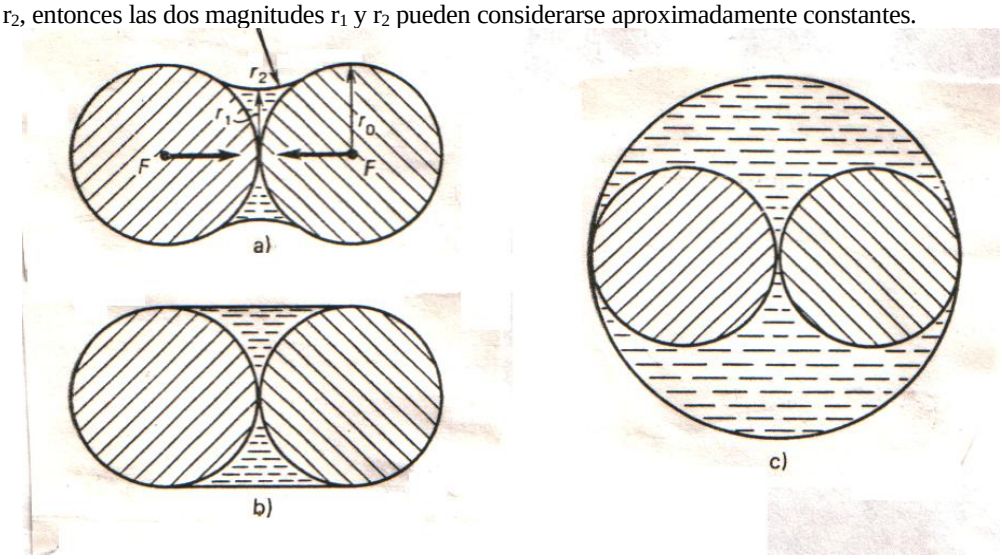


Figura 1-26: Esquema explicativo para el cálculo de la fuerza contrayente capilar F de un menisco en función de la forma.

Supóngase que tiene lugar una humectación completa. La fuerza capilar contractiva F que se debe superar para que las partículas comiencen a separarse entre sí se compone, en este caso, de la fuerza F_1 producida por la presión capilar:

$$F_1 = -\pi r_1^2 \sigma(1/r_1 + 1/r_2)$$

y de la fuerza F_2 determinada por la componente de la tensión superficial que actúa por el perímetro de la humectación:

$$F_2 = 2\pi r_1 \sigma$$

es decir,

$$F = F_1 + F_2 = \pi r_1 \sigma(1 - r_1/r_2) \qquad \text{(I-43)}$$

El valor de esta fuerza F depende sustancialmente de la cantidad de líquido en el menisco. A medida

que la cantidad de líquido disminuye (por ejemplo, por secado) la fuerza que contrae las partículas aumenta y llega a ser máxima para el menisco que "desaparece", es decir, cuando $r_1 \rightarrow 0$. (Sin embargo, hay que tener presente que las relaciones examinadas suponen la existencia de una fase continua y pueden perder su validez cuando el radio del menisco se aproxima a la dimensión molecular b. En general, la ecuación de Laplace se deduce suponiendo que r > b). En el caso límite, basándose en consideraciones geométricas se tiene $r_1 = - r_1^2/2r_0$ y $F = 2\pi r_0\sigma$. Al aumentar la cantidad de líquido hasta la formación de un menisco cilíndrico ($r_2 \rightarrow \infty$, $r_1 \rightarrow r_o$; véase la **fig. I-26b)** la fuerza capilar contractiva disminuye hasta $F = \pi r_o\sigma$. Finalmente, durante la formación del "menisco" con parámetros $r_1 = r_2 = 2r_o$ (véase la **fig. I-26c)** la fuerza contractiva desaparece, es decir, F = 0. Precisamente este factor causa la "delicuescencia" de la arena fuertemente mojada y de su más o menos buena conformación cuando está débilmente humedecida. Las fuerzas capilares determinan en muchos aspectos la adherencia de las partículas y las propiedades mecánicas de los terrenos, relacionadas de modo directo con esta adherencia (véase el capítulo XI), así como de diferentes pastas y polvos de uso técnico, alimenticio, medicinal y otros, tanto de productos y materiales acabados, como de los semiacabados.

24.-Energía superficial de los sólidos

La medición de la energía superficial de los sólidos es un problema importante, aunque difícil de solucionar. Las dificultades están relacionadas con el hecho de que, para los sólidos, por regla general, no se logra realizar un aumento termodinámicamente reversible de la superficie de separación de las fases, especialmente debido a grandes consumos de energía irreversibles para la deformación plástica. No obstante, en la actualidad hay elaborados varios métodos que permiten medir la energía superficial de los sólidos (o, por lo menos, estimarla).

Para sólidos dúctiles, cerca del punto de fusión (principalmente, para los metales) se consigue realizar el ***método de fluencia nula***, elaborado por Tammann y Udin. Se suspenden cargas de distinto peso de unas tiras de papel metálico de ancho d **(fig. I-27)**. Las probetas se someten a una minuciosa termostatización a temperatura algo inferior a la de fusión durante un intervalo de tiempo bastante prolongado. A continuación, se mide la variación de la longitud de las probetas Δl. Dependiendo del peso de la carga F, tiene lugar ya sea un alargamiento de las probetas, o su acortamiento bajo la acción de las fuerzas de tensión superficial. Habitualmente, se observa una dependencia lineal del alargamiento con respecto a la fuerza aplicada. En el punto de intersección de la recta Δl vs. F con el eje de abscisas (la "fluencia nula") la carga F es igual a las fuerzas de tensión superficial por el perímetro del papel metálico. Un examen exacto que tiene en cuenta la variación de la forma de la probeta manteniendo constante su volumen durante el alargamiento demuestra que en la condición del equilibrio debe introducirse el coeficiente 1/2, de modo que

$$F = \sigma d \qquad \text{(I-44)}$$

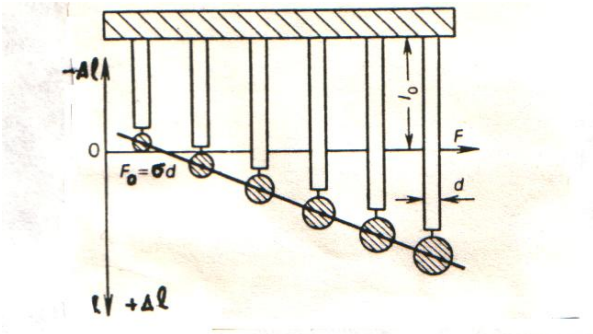


Figura 1-27: Esquema de la determinación de la tensión superficial por el método de fluencia nula.

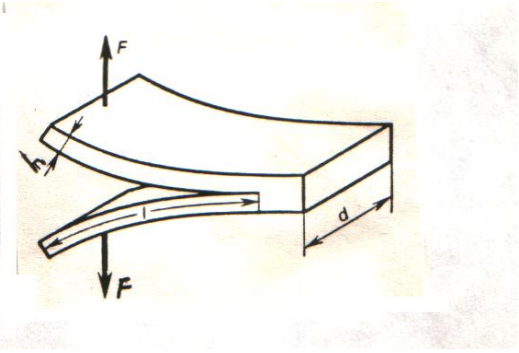


Figura 1-28 Esquema de la determinación de la tensión superficial por el método de exfoliación de un monocristal.

Los valores de σ determinados por este método para distintos sólidos se muestran en la **Tabla I-3**

En el caso de sólidos muy frágiles, en especial, de monocristales con clivaje bien manifiesto, por ejemplo, mica, se puede realizar *el* ***método de la exfoliación*** por el plano de clivaje, propuesto por Obreímov. En este método comúnmente se mide la fuerza F_c que es necesario aplicar para que una grieta formada de

antemano en el sólido siga desarrollándose **(fig.I-28)**. La relación entre la fuerza F_c y la tensión superficial σ, que se revela en este caso como trabajo de formación de una nueva superficie, con la longitud de la grieta l, así como con el espesor h, la anchura d y el módulo de Young E de la lámina que se exfolia, está dada por la ecuación

$$\sigma = \frac{6(F_c l)^2}{Ed^2h^3} \qquad \text{(I-45)}$$

En La **Tabla I-3** se muestran valores de σ hallados por este método. Para determinar la energía superficial de los sólidos se utiliza también la dependencia entre la solubilidad y el tamaño de las partículas, empleando la ecuación de Kelvin. Sin embargo, la aplicación de este método se ve limitada sustancialmente por el hecho de que la elevada solubilidad de las partículas obtenidas durante su desmenuzamiento mecánico está relacionada también con la aparición en éstas de numerosos defectos: deformaciones elásticas y no elásticas de la red cristalina, como resultado de la acción mecánica.

TABLA I-3

Valores de la energía superficial σ de sólidos, determinados por diferentes métodos.

Sustancia	T (°C)	σ (mN/m)	Método
Ag	909	1140	f.n.
Au	1040	1350	f.n.
Co	1350	1970	f.n.
Cu	900	1750	f.n.
Ni	1343	1820	f.n.
Zn	380	830	f.n.
Zn, plano (0001)	-195	410	exf.
Naftaleno	20	60	exf.
Mica	20	480	exf.

f.n.: fluencia nula, exf.:exfoliación.

PROBLEMAS

1.-¿Puede una tensión interfasial ser mayor que la suma de las tensiones superficiales de los dos líquidos? ¿Mayor que la mayor de ambas? ¿Mayor que la menor de ellas? Justifique su respuesta.

2.-¿Qué presión en atmósferas es necesaria para expulsar agua a 25 °C fuera de un filtro de vidrio sinterizado con diámetro uniforme de poros de 0,1 μm?

3.-Se usa el método del ascenso capilar para medir la tensión_ superficial de un líquido que moja el vidrio. Se usó un tubo capilar con diámetro 0,0200 cm notándose un ascenso de 10,47 cm. La densidad del líquido fue 1,000 $g.cm^{-3}$. ¿Cuál es la tensión superficial del líquido? ¿Cuál es la influencia de las correcciones para el peso y no esfericidad del menisco sobre la tensión superficial?

4.-Se mide la tensión superficial de un líquido mediante el método de la presión máxima de burbuja, obteniéndose los siguientes datos:
Profundidad de inmersión: 2,00 cm.
Diámetro del capilar: 0,02 cm
Lectura en el manómetro de agua: 6,00 cm
Densidad del líquido: 1,00 $g.cm^{-3}$.
Densidad del gas: 0,0014 $g.cm^{-3}$.
Determine la tensión superficial del líquido.

5.-La tensión superficial del amoníaco a 284 K es de 23 mN/m. Estimar el valor de su constante de Hamaker (A_{11}) sabiendo que su radio de van der Waals es de 0,323 nm.

6.-Las moléculas de argón tienen un radio de van der Waals de 0,294 nm, y su energía de interacción de London a 0,5 nm es de $2{,}9 \times 10^{-15}$ erg. Estimar el valor de la constante de Hamaker.

7.-El calor de evaporación de He es de 0,022 kcal/mol y el radio de van der Waals de sus moléculas es de 0,266 nm. Suponiendo que cuando una molécula de He pasa del interior del líquido a la superficie disminuye su número de coordinación a la mitad, estime el valor de la tensión superficial del He líquido.

Capítulo II

FENÓMENOS DE ADSORCIÓN; ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LAS CAPAS DE ADSORCIÓN

La existencia de un campo de fuerza nítidamente establecido en la interfase puede provocar el cambio de la composición de la capa inmediata a la superficial: las distintas sustancias, dependiendo de su naturaleza, pueden concentrarse cerca de la superficie o, por el contrario, internarse en el volumen de las fases. Este fenómeno llamado ***adsorción*** implica la variación de las propiedades de la interfase, en particular, la tensión superficial. En los sistemas dispersos con medio de dispersión líquido, las capas de adsorción en la superficie de las partículas de la fase dispersa pueden cambiar sustancialmente las condiciones de su interacción con el medio de dispersión y, con ello, las propiedades del sistema en su conjunto, incluyendo la estabilidad. Por esta razón, el estudio de las leyes generales de la formación, de la estructura y de las propiedades de las capas de adsorción en diferentes interfases constituye la base del análisis de la función que desempeñan en el control de la estabilidad y de una serie de otras propiedades de los sistemas dispersos.

La termodinámica ofrece una descripción íntegra de los fenómenos de adsorción para interfases de naturaleza muy diversa. Por el contrario, los métodos de estudio, así como algunas leyes generales de los fenómenos de adsorción revelan una considerable especificidad en lo que se refiere a la naturaleza y el estado de fase de las fases en contacto a la estructura de las moléculas que se adsorben. En este capítulo, después de un examen sucinto de la termodinámica de los fenómenos de adsorción se analizan pormenorizadamente las condiciones de formación y la estructura de las capas de adsorción en el límite de separación líquido-gas y sólido-gas; la descripción de las leyes generales de la adsorción en la divisoria entre las fases condensadas se dará en el capítulo III. Un lugar especial lo ocupan los fenómenos de adsorción en la divisoria sólido-gas (o vapor). Por una parte, estos fenómenos se han investigado con mayor detalle en cuanto al carácter de las interacciones moleculares en las capas de adsorción; por otra parte, las capas de adsorción en la superficie sólido-gas son incapaces de cambiar radicalmente la interacción de las partículas y, por lo tanto, de ejercer una influencia sustancial en la estabilidad de un sistema disperso con medio de dispersión gaseoso.

1.-Fundamentos de la termodinámica de adsorción.

En un sistema bifásico que consta de dos o más componentes, la composición de la superficie de ruptura (véase el capítulo I) entre fases puede diferenciarse notablemente de la composición del volumen de las fases en contacto; en este caso, en la superficie de ruptura deberán concentrarse preferentemente los componentes cuya presencia disminuye la energía libre (de Helmholtz) del sistema. Este fenómeno de concentración espontánea de las sustancias en la superficie de ruptura recibió el nombre de ***adsorción.*** De acuerdo con Gibbs, la medida cuantitativa de adsorción del i-ésimo componente es la magnitud Γ_i también llamada ***adsorción, o adsorción específica*** *y* definida como exceso de masa (habitualmente, en moles) del componente considerado que corresponde a una unidad de área de la superficie de separación de las fases:

$$\Gamma_i = \frac{N_i - N'_i - N''_i}{A} \qquad \text{(II-1)}$$

donde N_i es el número total de moles del i-ésimo componente en el sistema, N'_i y N''_i el número de moles del mismo componente en cada una de las dos fases en contacto, suponiendo que sus concentraciones en las fases quedan constantes hasta la superficie de separación geométrica de área A.

Examínese la variación de las concentraciones de los componentes en un sistema bifásico bicomponente líquido-vapor a medida que se cruza la superficie de ruptura: supóngase, para concretar, que se trata de la solución de un alcohol, por ejemplo, alcohol hexílico (segundo componente) en agua (primer componente), que se encuentra en equilibrio con el vapor de agua y de alcohol. En la **fig. II-l** se da una representación esquemática de la variación de la concentración del agua $c_1(z)$ y del alcohol $c_2(z)$ al pasar a través de la superficie de ruptura. Fuera de la superficie de ruptura las concentraciones de los componentes son prácticamente constantes e iguales para el agua y el alcohol, respectivamente, a c'_1 y c'_2 en fase líquida, y a c''_1 y c''_2 en vapor, con la particularidad de que debido a la pequeña densidad de los vapores $c'_1 >> c''_1$ y $c'_2 >> c''_2$.

Dentro de los límites de la superficie de ruptura la concentración del agua está representada por una curva que cae monótonamente desde el valor c'_1 para la fase líquida hasta el c''_1 que corresponde a la densidad del vapor de agua sobre la solución. De otro modo se comporta el segundo componente, el alcohol hexílico: en los márgenes de la superficie de ruptura su concentración aumenta bruscamente en comparación tanto con la

concentración c'_2 en la disolución como - y más - con la concentración c''_2 en el vapor.

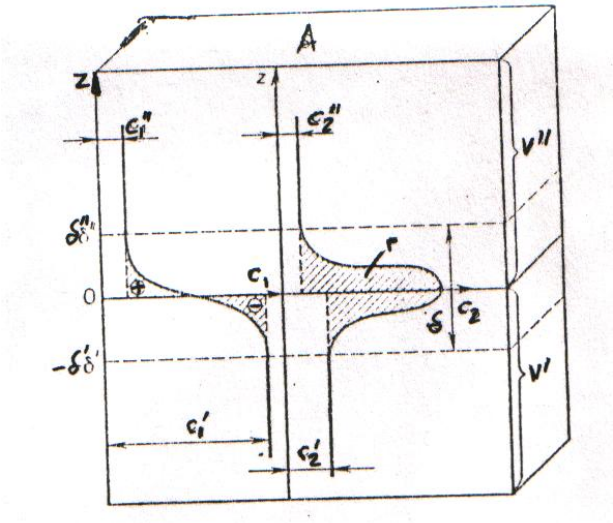


Figura II-1: Variación de las concentraciones de los componentes en la superficie de ruptura.

Se analizará la relación entre la magnitud de la adsorción del segundo componente y el carácter de su distribución en la superficie de ruptura. Con este fin, al igual que se ha procedido en el capítulo I, se separa perpendicularmente a la superficie un prisma de sección A (**véase la fig. II-l**) y se coteja la cantidad de sustancia en este prisma en el sistema de comparación real y el ideal en que, en el plano z = 0, tiene lugar una variación en escalón de la concentración desde el valor c'_2 hasta c''_2.

La magnitud de la adsorción del segundo componente (alcohol) Γ_2 se determina por la relación

$$\Gamma_2 = \int_{-\delta'}^{0} [c_2(z) - c'_2]dz + \int_{0}^{+\delta''} [c_2(z) - c''_2]dz \qquad \text{(II-2)}$$

donde -δ' y +δ '' son las coordenadas que limitan la superficie de ruptura de espesor $\delta = \delta'' + \delta'$. En la **fig. II-1** la magnitud Γ_2 corresponde al área de la "lengüeta" sombreada comprendida entre las rectas $c_2 = c'_2$, $c_2 = c''_2$, z = 0 y la curva $c_2(z)$.

2.-Adsorción del Solvente

De modo análogo, puede determinarse también la magnitud de la adsorción del primer componente (agua); sin embargo, para el agua su concentración $c'_1(z)$ en la porción de la superficie de ruptura adjunta a la fase líquida (siendo - δ < z < 0) resulta menor que la concentración en el volumen c'_1 y la integral correspondiente lleva signo negativo (este hecho se destaca en la **fig. II-1** por el signo "-" en el área sombreada). En este caso, la magnitud de la adsorción puede representarse en forma de diferencia de las áreas que corresponden al sumando positivo en la zona de ruptura adyacente al vapor:

$$\int_{0}^{\delta''} [c_1(z) - c''_1]dz > 0$$

y al sumando negativo en la zona adyacente al líquido

$$\int_{-\delta'}^{0} [c_1(z) - c'_1]dz < 0$$

Dependiendo de la elección de la posición de la superficie divisoria, la adsorción del primer componente resulta positiva, negativa (correspondiendo a una "escasez" del componente en la superficie de ruptura) o nula.

La magnitud de la adsorción (a diferencia de la de la energía superficial σ) depende, de este modo,

de la posición de la superficie divisoria. La superficie divisoria que corresponde a la condición $\Gamma_1 = 0$ recibió el nombre de ***superficie equimolecular*** con respecto al primer componente (el solvente).

3.-Adsorción del soluto

Se examinará ahora más detalladamente la adsorción del segundo componente a condición de que éste dé un considerable aumento de la concentración en la capa superficial y, además, sea prácticamente no volátil, es decir, $c''_2 \approx 0$. En este caso, para simplificar, se puede elegir la posición de la superficie divisoria de tal modo que la segunda integral en la expresión (II-2) sea despreciablemente pequeña (**fig. II-2)**; la superficie física de ruptura en este caso se encuentra totalmente por debajo de la superficie divisoria geométrica. Esta posición de la superficie divisoria generalmente se diferencia de la superficie equimolecular del solvente, pero esto no introduce en este caso una inexactitud significativa). Entonces

$$\Gamma_2 = \int_{-\delta'}^{0} [c_2(z) - c'_2]dz \qquad \text{(II-2a)}$$

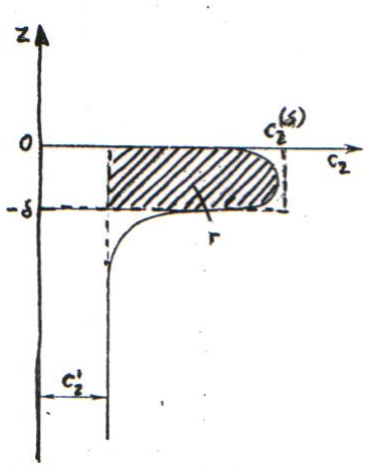


Figura II-2: Esquema explicativo para la determinación de la adsorción Γ y la concentración superficial $c^{(s)}$.

De acuerdo con el teorema del valor medio se puede escribir

$$\Gamma_2 = (c^{(s)}_2 - c'_2)\delta \qquad \text{(II-3)}$$

donde $c^{(s)}_2$ es la concentración media del segundo componente en la capa superficial, y $\delta \approx \delta'$, su espesor eficaz. Gráficamente, esto corresponde a la sustitución de la "lengüeta" limitada por la curva $c_2(z)$ y la recta c'_2 por un rectángulo de igual área con lados $(c^{(s)}_2 - c'_2)$ y δ **(véase la fig. II - 2)**. El espesor eficaz de la capa de adsorción se diferencia (por lo general, en el sentido de valores menores) del espesor de la capa superficial (superficie física de ruptura) que es determinada por la variación de otros parámetros, por ejemplo, la densidad de la energía libre (véase el capítulo I).

De este modo, la magnitud de la adsorción Γ_2, puede considerarse como exceso de sustancia en la capa superficial correspondiente a una unidad del área de la superficie de separación de las fases, en comparación con la cantidad de esta sustancia en una capa, de igual espesor, de la fase en volumen. Con una gran capacidad de la sustancia para adsorberse y su pequeña concentración en la masa de la fase, tenemos $c_2^{(s)} >> c'_2$, y por consiguiente:

$$\Gamma_2 \approx c^{(s)}_2.\delta \qquad \text{(II-3a)}$$

o sea, la adsorción es aproximadamente igual a la cantidad de sustancia en la capa de adsorción por unidad de superficie. Esta conclusión es también válida cuando el segundo componente, aparte de no ser volátil, es prácticamente insoluble en la fase líquida, es decir, cuando tanto $c''_2 \approx 0$ como $c'_2 \approx 0$; en estas condiciones el segundo componente está totalmente centrado en la capa superficial (véase el punto 11).

La relación (II-3a) permite evaluar los posibles valores de adsorción en el caso examinado de la solución acuosa de alcohol hexílico. Si se supone que el espesor de la capa de adsorción densamente empaquetada es aproximadamente la longitud de la molécula de alcohol hexílico (cerca de 0,7 nm) y la concentración $(c^{(s)}_2)$ es aproximadamente la concentración en estado líquido (unos 8 kmol/m^3). entonces $\Gamma \approx 6x10^{-6}$ mol.m^{-2}; efectivamente, pueden formarse tales capas de adsorción densamente empaquetadas de espesor monomolecular. El paso desde la adsorción (exceso) hacia la concentración de la sustancia en la capa superficial, lo que reflejan las fórmulas (II-3) y (II-3a), ofrece una cierta posibilidad de analizar de un

modo más patente las propiedades de las fases macroscópicas comunes. La descripción de las capas superficiales como una fase especial, aplicándoles los métodos de termodinámica de volumen, es la base de la termodinámica de capas de espesor finito desarrollada en los trabajos de van der Waals, Guggenheim y otros.

4.-Ecuación de Gibbs

La diferencia de las composiciones del volumen de las fases y de las capas superficiales en los sistemas multicomponentes conduce a que durante la deformación de la superficie tiene lugar una redistribución de los componentes entre el volumen y las capas superficiales de las fases. Esta es la razón de que el aumento de Ia interfase está relacionado no sólo con la realización del trabajo "mecánico" σ, sino también con la realización de un trabajo "químico" debido al intercambio de sustancia entre el volumen y la superficie. A semejanza de como estos factores tienen lugar en un sistema multicomponente para la fase en masa, las dos componentes mencionadas del trabajo de formación de la superficie se toman en consideración en la magnitud ψ, que es igual a

$$\psi = \sigma + \sum_i \mu_i \Gamma_i \qquad \text{(II-4)}$$

En el sistema bicomponente bifásico que se analiza y que, de acuerdo con la regla de las fases de Gibbs, a temperatura y volumen constantes posee un solo grado de libertad, únicamente es independiente una variable en la ecuación (II-4) (lo que, en adelante, permite utilizar derivadas totales en lugar de parciales). El análisis ulterior es conveniente realizarlo para la superficie equimolecular con respecto al solvente $\Gamma_1 = 0$. Entonces, eliminando los índices ya innecesarios de $\mu_2 = \mu$ y de $\Gamma_2 = \Gamma$, se obtiene:

$$\psi = \sigma + \mu\Gamma \qquad \text{(II-4a)}$$

Siguiendo a Rebínder, se elige como variable independiente el potencial químico μ de la sustancia disuelta. La diferenciación de (II-4a) con respecto a μ da:

$$\frac{d\psi}{d\mu} = \frac{d\sigma}{d\mu} + \mu\frac{d\Gamma}{d\mu} + \Gamma$$

El primer miembro de esta expresión puede escribirse en la forma

$$\frac{d\psi}{d\mu} = \frac{d\psi}{d\Gamma}\frac{d\Gamma}{d\mu}$$

a su vez, la magnitud dψ/dΓ, que refleja la variación de la energía libre superficial con el aumento de la adsorción de la sustancia disuelta, por definición, es igual a su potencial químico μ. Teniendo presente esta circunstancia, se halla:

$$\mu\frac{d\Gamma}{d\mu} = \frac{d\sigma}{d\mu} + \Gamma + \mu\frac{d\Gamma}{d\mu}$$

Por consiguiente,

$$\Gamma = -\frac{d\sigma}{d\mu} \qquad \text{(lI.- 5)}$$

o bien

$$d\sigma = -\Gamma d\mu \qquad \text{(II-5a)}$$

Esta ecuación termodinámica fundamental que describe las leyes generales de adsorción en un sistema bicomponente fue obtenida por primera vez por Gibbs y lleva su nombre. La ***ecuación de Gibbs*** demuestra que el exceso de componente en la capa superficial determina la tasa de disminución de la tensión superficial con el crecimiento del potencial químico de la sustancia que se adsorbe.

La ecuación de Gibbs refleja las condiciones de equilibrio de las fases en masa y de la capa superficial a temperatura y volumen constantes de las fases, es decir, refleja las condiciones del mínimo de

energía libre del sistema; con especial claridad esto se ve cuando la ecuación de Giblbs se anota en forma diferencial:

$$\partial\psi = \partial\sigma + \Gamma\partial\mu = 0$$

Por esta razón, se puede decir que al mínimo de energía libre del sistema por unidad de superficie (para un dado valor de la adsorción Γ) corresponde el equilibrio entre las fuerzas "mecánicas" $\partial\sigma$ y las fuerzas "químicas" $\Gamma\partial\mu$, es decir, entre la tendencia del sistema a disminuir la energía superficial a costa de la concentración de algunas sustancias en la superficie y el carácter desventajoso de semejante concentración debido al incremento del potencial químico de las moléculas de estas sustancias.

El análisis efectuado por Gibbs demostró que en los sistemas multicomponentes la ecuación fundamental de la adsorción toma la forma

$$d\sigma = -\sum_{i=2}^{n} \Gamma_i d\mu_i \qquad \text{(II-.5b)}$$

donde la suma se efectúa para todos los componentes, excepto el primero, que se considera como solvente.

Para un sistema que se encuentra en estado de equilibrio termodinámico, el potencial químico de cualquier componente, incluyendo la sustancia adsorbida, es igual en todas las fases en contacto y en la capa superficial. Considerando la magnitud μ como potencial químico de la sustancia disuelta en el volumen de la solución se puede escribir:

$$d\mu = RT\, d \ln (\gamma c)$$

donde γ es el coeficiente de actividad, y c, la concentración de la solución. Si la solución es aproximadamente ideal y el coeficiente de actividad puede tomarse igual a la unidad, entonces la ecuación de Gibbs para un sistema bicomponente se escribe en la forma

$$\Gamma = -\frac{c}{RT}\frac{d\sigma}{dc} \qquad \text{(II-6)}$$

Como se sabe, para las soluciones moleculares, el coeficiente de actividad es próximo a la unidad hasta concentraciones de cerca de 0,1 M, y para los electrólitos, desde 0,001 hasta 0,01 M, dependiendo de la magnitud de la carga. A raíz de ello, la aplicación de la ecuación de Gibbs en su forma aproximada (II-6) es posible tan sólo para concentraciones en el volumen de la fase suficientemente pequeñas: por el contrario, el valor de la concentración en la capa superficial $c^{(s)}_2 = c^{(s)}$ no impone limitación alguna a la aplicabilidad de la ecuación (II-6).

Si con la ayuda de la relación (II-3)

$$\Gamma = \delta(c^{(s)} - c)$$

la adsorción Γ se expresa por medio de la concentración superficial $c^{(s)}$ y el espesor de la capa de adsorción δ, la ecuación de Gibbs puede escribirse también en la siguiente forma:

$$-\frac{d\sigma}{dc} = RT\delta\frac{[c^{(s)} - c]}{c} \qquad \text{(II-7)}$$

5.-Sustancias tensioactivas y tensioinactivas

Las investigaciones experimentales de la influencia que diferentes sustancias ejercen sobre la tensión superficial de las soluciones demostraron que, dependiendo de la naturaleza de la sustancia disuelta y del solvente, es posible tanto la disminución, como el aumento de la tensión superficial en función de la concentración de las soluciones. Sin embargo, esta influencia del soluto sobre la tensión superficial del solvente σ_0 es sustancialmente distinta: unas sustancias, ya en concentraciones muy pequeñas, provocan una caída brusca de la tensión superficial, mientras que otras la aumentan y, además, en poco grado **(fig. II-3)**.

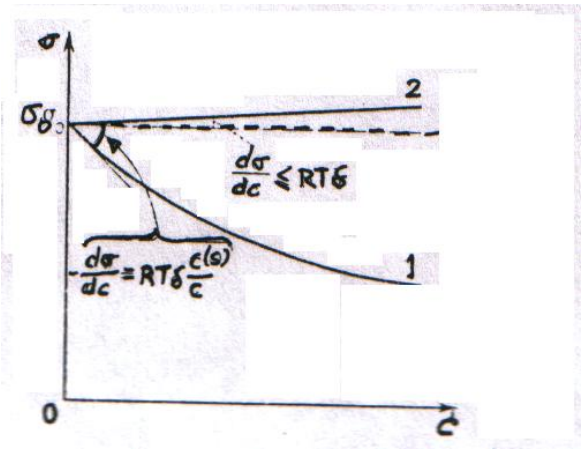


Figura II-3. Isotermas de tensión superficial para sustancias tensioactivas (1) y tensioinactivas (2).

Las sustancias cuya introducción en el sistema conduce a la disminución de la tensión superficial ($d\sigma/dc < 0$) llevan el nombre de sustancias ***tensioactivas.*** De acuerdo con la ecuación de Gibbs, para tales substancias la adsorción es positiva, es decir, su concentración en la capa superficial es mayor que en el volumen de la fase. Así, por ejemplo, para el límite agua-aire y agua-hidrocarburo son tensioactivos los compuestos orgánicos en cuyas moléculas hay una parte hidrocarbonada (no polar) y un grupo polar (-OH, -COOH, $-NH_2$ y otros). Tal estructura asimétrica ***(difílica o anfifílica o anfipática)*** de las moléculas de sustancias tensioactivas lleva a que éstas resultan afines a ambas fases en contacto: el grupo polar bien hidratado causa la afinidad de las moléculas de estas sustancias tensioactivas con respecto al agua, mientras que la cadena carbonada lo hace con respecto a la fase no polar. En el límite con el aire las sustancias tensioactivas tienen una tensión superficial (cerca de 25 mJ/m^2) mucho menor que la del agua (72,75 mJ/m^2).

6.-Actividad superficial

Como medida de ***actividad superficial,*** Rebínder propuso utilizar la magnitud G igual a

$$G = \lim_{c \to 0} (-d\sigma/dc) \qquad \text{(II-8)}$$

cuyas dimensiones son $mJ.m^{-2}/kmol.m^{-3}$ (= $erg.cm^{-2}/mol.L^{-1}$). Para las sustancias tensioactivas la relación c^s/c es prácticamente ilimitada y puede ser tan grande como se quiera[73]; en consecuencia, también la actividad superficial, que en este caso se define por la expresión

$$G = RT\delta \frac{c^{(s)}}{c} \qquad \text{(II - 9)}$$

puede ser tan grande como se quiera: la tensión superficial σ puede caer en forma muy abrupta con el crecimiento de la concentración c en la solución lo que es, en particular, característico para las sustancias tensioactivas poco solubles.

7.-Sustancias tensioinactivas

Por el contrario, los electrólitos en solución en agua, sólo muy débilmente aumentan su tensión superficial **(véase la fig. II-3, recta 2**). De conformidad con la ecuación de Gibbs, este hecho significa que la adsorción de los electrólitos es negativa: la capa superficial de la disolución se ve empobrecida de soluto en comparación con el volumen ($c^{(s)} < c$). Este empobrecimiento de la capa superficial en las soluciones de electrolito en agua es plenamente comprensible: los iones se hidratan y para los mismos no es ventajoso acercarse a la superficie más que al espesor de la envoltura hidratada (la salida del ion directamente a la capa superficial es desventajosa desde el punto de vista termodinámico debido al consumo de energía para la

[73] En realidad, no es estrictamente cierto: cuando se forma una monocapa compacta, ya no entran más moléculas de soluto en la interfase, y entonces $c^{(s)}$ ya no puede aumentar. El límite es estérico, *i.e.*, impuesto por el tamaño de las moléculas adsorbidas.

deshidratación del mismo).

En el caso límite, la capa adjunta a la superficial, en general, puede ser desprovista de iones; entonces, la relación $(c^{(s)} - c)/c$ que entra en la expresión (II-7) resultará igual a -1. En este caso límite, el aumento de la tensión superficial en función de la concentración de la solución es determinado por la condición $d\sigma/dc = \delta RT$, donde δ es el espesor de las capas de hidratación alrededor de los iones. Puesto que el espesor de dicha capa de hidratación alrededor de los iones es próximo al tamaño de las moléculas de agua y no supera fracciones de nanómetro, el valor máximo de la pendiente de la dependencia de la tensión superficial vs. la concentración de la solución de electrolito en agua a temperatura ambiente es 8,3 $J.mol^{-1}.K^{-1}.300\ K.4.10^{-10}$ m, o sea, cerca de 10^{-6} J.m/mol. Esta magnitud es más conveniente representarla en forma de 1 $mJ.m^{-2}/kmol.m^{-3}$, o bien 1 $erg.cm^{-2}/mol.L^{-1}$; esto corresponde un aumento de la tensión superficial de tan sólo en 1 mJ/m^2 para una solución unimolar. Este aumento es muy pequeño en comparación con la tensión superficial propia del agua (72,75 mJ/m^2 a temperatura ambiente), en relación con lo cual las sustancias que elevan Ia tensión superficial del solvente recibieron el nombre de ***sustancias tensioinactivas***.

En situaciones reales, el aumento de tensión superficial puede ser menor, debido a que los iones son atraídos hacia la fase gaseosa por fuerzas de van der Waals, en especial de London, debido a su polarizabilidad. Como ésta es proporcional al tamaño del ion, cuanto más grande, menos se desorberá y menos aumentará la tensión superficial de la solución.

También son posibles los casos en que la sustancia disuelta no implica un cambio susceptible de medirse de la tensión superficial del solvente: puede servir de ejemplo una solución acuosa de azúcar, o de un hidrocarburo disuelto en otro.

8.-Relatividad de la actividad superficial

Como subraya P. Rebínder en su trabajo "Agua como sustancia tensioactiva", el empobrecimiento de la capa superficial de la disolución en moléculas de soluto está acompañado de su enriquecimiento en moléculas de solvente, o sea, la adsorción negativa del soluto es equivalente a la adsorción positiva del solvente (Lo dicho corresponde a la transición desde la superficie divisoria equimolecular con respecto al solvente hacia la superficie equimolecular con respecto a la sustancia disuelta); en este caso el solvente puede considerarse como sustancia tensioactiva. Rebínder consiguió medir la tensión superficial en todo el intervalo de las concentraciones desde agua pura hasta sal fundida pura. En la **fig. II-4** se representan los resultados de los experimentos llevados a cabo en los sistemas $AgTl(NO_3)_2$ - H_2O a 90 °C (curva 1) y $AgNH4(NO_3)_2$- H20 a 100 ºC (curva 2); para comparar se inserta también la isoterma de la tensión superficial de la disolución acuosa de ácido butírico (tetranoico) a 90 ºC (curva.3).

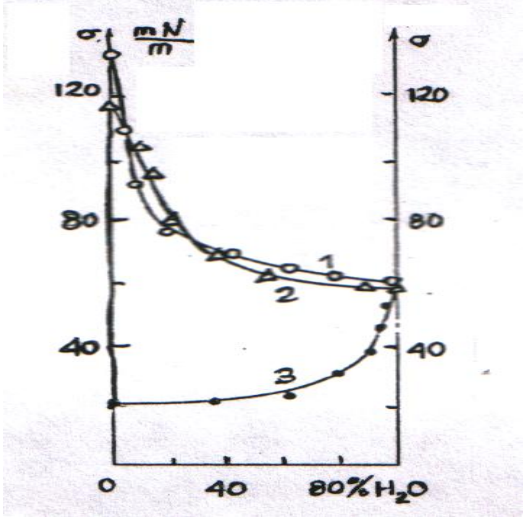


Figura II-4: isotermas de tensión superficial en el límite con el aire para los sistemas 1: $AgTi(NO_3)_2$ - agua ; 2: $AgNH_4(NO_3)_2$ - agua y 3: C_3H_7COOH-agua, cuando el contenido de agua varía de 0 a 100 %.

Un incremento lineal de la tensión superficial tiene lugar en la zona de concentraciones tan sólo, aproximadamente, hasta un 30 % de sal (la sal actúa como una sustancia tensioinactiva). En la parte izquierda de las isotermas, para pequeñas concentraciones de agua en la sal líquida, la dependencia entre la tensión superficial y la concentración es otra: el agua, al igual que una sustancia tensioactiva común, disminuye de forma brusca la tensión superficial de la sal, al introducirla en cantidades pequeñas.

Este ejemplo demuestra el carácter relativo dcl concepto de actividad superficial de las sustancias:

la actividad o la inactividad de la sustancia no es una propiedad absoluta suya, sino que depende de la naturaleza de la superficie de separación de las fases. Así, por ejemplo, el agua, que es tensioactiva con respecto a las sales que tienen su propia tensión superficial más alta, es tensioinactiva en la superficie de separación alcohol-aire. Los alcoholes y otras sustancias con moléculas difílicas, fuertemente tensioactivos con respecto al agua, resultan inactivos en el límite de un hidrocarburo no polar con el aire. Las sales pueden manifestar una alta actividad superficial con respecto a otras sales con punto de fusión más alto, óxidos y metales líquidos; algunos óxidos y metales fácilmente fusibles son capaces de rebajar la tensión superficial de los metales con punto de fusión aIto y de sustancias con enlaces covalentes entre los átomos.

Habitualmente, es tensioactiva la sustancia con tensión superficial propia más baja. En este caso, si el componente A es tensioactivo con respecto a B, B es inactivo en relación con A, es decir, por regla general, las isotermas σ vs. c son monótonas. (Son poco frecuentes las isotermas con un mínimo de tensión superficial; este fenómeno se observa para las sustancias con valores próximos de tensión superficial, por ejemplo, para el sistema sulfuro de carbono-dicloroetano) En tal ocasión no es obligatoria la completa solubilidad mutua de los componentes: para una solubilidad mutua limitada la isoterma de tensión superficial consta de dos partes y tiene una ruptura limitada por las concentraciones de las soluciones saturadas. Para miscibilidad limitada, aparece una superficie de separación de fases entre las dos soluciones saturadas, que puede tener una tensión superficial muy baja.

Las sustancias tensioactivas orgánicas, debido a su anfifilia, única en su género, resultan tensioactivas en la mayoría de los límites interfasiales, naturalmente, en la zona de la estabilidad térmica de las moléculas de estas sustancias; el valor absoluto de la disminución de la tensión superficial que las mismas provocan, como regla, no supera de 30 a 50 mN/m. Efectos muy grandes de disminución de la tensión superficial de las superficies altamente energéticas de compuestos con alto punto de fusión, de los óxidos y de los metales, son producidos por sustancias de naturaleza molecular próxima a éstos; lo expuesto se refiere no solamente a la superficie de separación líquido-vapor, sino también a las superficies sólido-vapor y sólido-líquido (véase el capítulo XI).

9.-Adsorción de vapores

Anteriormente se examinó el caso de adsorción a partir de la solución de sustancias no volátiles; este caso es totalmente equivalente la adsorción de sustancias insolubles a partir de vapores. Para presiones de vapor pequeñas la ecuación de Gibbs puede escribirse, en forma aproximada, como

$$\Gamma = -\frac{P}{RT}\frac{d\sigma}{dP} \qquad \text{(II-10)}$$

donde P es la presión del vapor. Este caso tiene especial importancia para el análisis de la adsorción de los vapores y de los gases en adsorbentes sólidos.

10.-Ecuación de Gibbs y mediciones experimentales

La ecuación de Gibbs tiene tres variables Γ. σ y μ (o bien c o P), y siendo una ecuación termodinámica típica, no permite obtener, sin involucrar información complementaria, datos concretos (cuantitativos) acerca de los sistemas que se estudian. Para establecer un vínculo cuantitativo directo entre pares de magnitudes a partir de las tres que entran en la ecuación de Gibbs, es preciso disponer de una relación independiente más que ligue estas magnitudes.

Como relación complementaria puede usarse cualquier ecuación empírica basada en el estudio experimental de los fenómenos superficiales (o los propios resultados de estas mediciones); en este caso, la ecuación de Gibbs da la posibilidad de pasar desde las relaciones obtenidas directamente en el experimento a otras que son difíciles de obtener por vía experimental. Así, por ejemplo, para las superficies fácilmente movibles líquido-gas y líquido-líquido (véase el capítulo I) puede medirse, con suficiente sencillez y precisión, la tensión superficial.

Para sustancias tensioactivas solubles estas mediciones dan la tensión superficial en función de la concentración (la isoterma de la tensión superficial); en estas circunstancias la ecuación de Gibbs permite pasar a la isoterma de adsorción Γ vs c la cual, en este caso, puede obtenerse directamente con gran dificultad.

Para sustancias tensioactivas prácticamente insolubles en fase líquida (y no volátiles) que se localizan por completo en la capa superficial, es posible, de modo directo, prefijar la adsorción colocando una cantidad conocida (¡muy pequeña!) de sustancia en un área conocida. Si se limita con una barrera móvil la

superficie a la cual se ha aplicado la sustancia tensioactiva **(fig. II-5)**, entonces su área, y, por consiguiente, también la adsorción, se puede variar ininterrumpidamente. Este método fué propuesto por Pockels y elaborado detalladamente por Langmuir, y permite estudiar la variación de la tensión superficial en función de la adsorción de las moléculas de una sustancia tensioactiva insoluble.

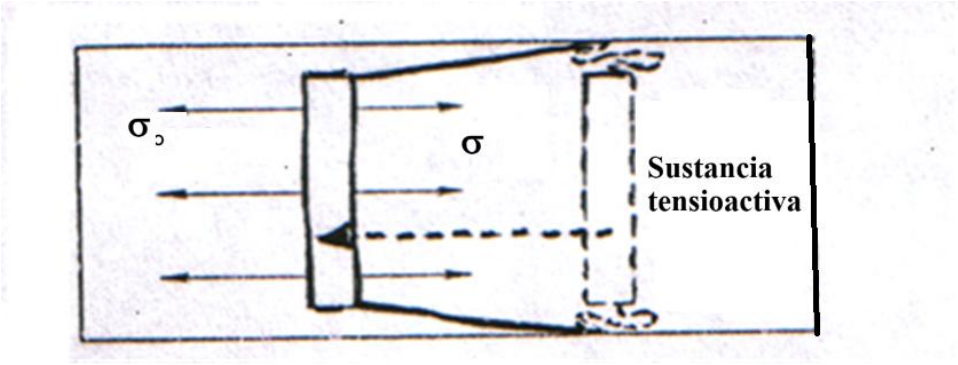


Figura II-5. Representación esquemática del desplazamiento de la barrera bajo la acción de la presión bidimensional de las capas de adsorción de sustancias tensioactivas insolubles en fase líquida.

Si en un lado de la barrera se encuentra un solvente puro. y en el otro, el solvente cubierto con la capa de adsorción, entonces las fuerzas que actúan por el lado de estas dos superficies resultan distintas. Un análisis análogo al llevado a cabo en la descripción del experimento de Dupré en el capítulo I, demuestra que hacia el lado de la superficie pura actúa, por unidad de longitud de la barrera, la fuerza σ_o, y en el sentido opuesto, a lo largo de la superficie cubierta con la capa de adsorción, actúa la fuerza $\sigma(\Gamma)$ de menor magnitud. Como resultado **(véase la fig. II-5)**, por unidad de longitud de la barrera actúa una fuerza que está dirigida hacia el lado de la superficie pura y es igual a la diferencia de las tensiones superficiales de la superficie pura y de la cubierta por una capa de adsorción. Esta fuerza $\sigma_o - \sigma(\Gamma)$ puede considerarse como ***"presión bidimensional"*** de la capa de adsorción π:

$$\pi \equiv \sigma_o - \sigma(\Gamma) = -\Delta\sigma(\Gamma) \qquad \text{(II-11)}$$

Langmuir propuso un aparato (véase el párrafo 11) basado en este principio que permite medir la presión bidimensional, es decir, obtener la relación $\pi - \Gamma$.

La igualdad (II-11) es válida también para las sustancias solubles: en este caso la magnitud π no puede medirse directamente por el método de Langmuir, sino se halla a partir de mediciones de la tensión superficial como: $\pi = -\Delta\sigma = \sigma_o - \sigma(c)$. (En el párrafo 11 se fundamenta la validez de la identidad de las magnitudes π y $-\Delta\sigma$). Para una dependencia conocida Γ-μ o Γ-c la presión bidimensional puede obtenerse por integración de la ecuación de Gibbs:

$$\pi = -\int_{\sigma_o}^{\sigma} d\sigma = \int_{\mu(\Gamma=0)}^{\mu} \Gamma\, d\mu = RT \int_{0}^{c} \Gamma(c)\, d \ln c$$

Al estudiar la adsorción en adsorbentes sólidos de alta porosidad, es accesible la medición directa de la magnitud de la adsorción (por el aumento de masa del adsorbente durante la adsorción a partir del vapor o por la disminución de la concentración durante la adsorción a partir de las soluciones). Cuando se investiga la variación de la adsorción con la presión de vapor o la concentración de la disolución, se obtiene la isoterma de adsorción $\Gamma(p)$ o $\Gamma(c)$. En este caso, la ecuación de Gibbs, basándose en la isoterma de adsorción, permite calcular la isoterma de presión bidimensional (véase el párrafo 11 de este capítulo y el capítulo XI).

De este modo, por regla general, puede obtenerse la dependencia entre dos de las tres magnitudes que entran en la ecuación de Gibbs: la isoterma de tensión superficial $\sigma(c)$ para superficies fácilmente movibles y sustancias tensioactivas solubles; la isoterma de presión bidimensional $\pi(\Gamma)$ para sustancias insolubles, y la isoterma de adsorción $\Gamma(c)$ o $\Gamma(p)$ para la adsorción en adsorbentes porosos sólidos o en polvos altamente dispersos. Es más difícil medir simultáneamente las tres magnitudes que forman parte de la ecuación de Gibbs: la tensión superficial, la adsorción y el potencial químico del componente adsorbido. Sin embargo, en una serie de trabajos, tales mediciones se llevaron a cabo, lo que precisamente, dio la posibilidad de confirmar la validez de la ecuación de Gibbs.

Así, por ejemplo, McBain, a la par de estudiar la tensión superficial de una solución en función de

la concentración, investigó también la variación de la adsorción del componente tensioactivo. Con este fin, de la superficie de una solución de sustancia tensioactiva, con la ayuda de una cuchilla en rápido movimiento, quitó una capa de líquido de 0,05 a 0,1 mm de espesor, determinándose por métodos analíticos el contenido de sustancias tensioactivas en esta capa. Para una actividad superficial suficientemente alta y una concentración en volumen pequeña se puede considerar, aproximadamente, que todas las sustancias tensioactivas se encontraban en la capa de adsorción por cuanto la cantidad de dichas sustancias en el volumen de una capa tan fina de líquido es despreciablemente pequeña; esta circunstancia permite determinar la adsorción Γ. Los experimentos realizados por McBain demostraron una buena correspondencia entre las medidas de adsorción obtenidas por este método y los resultados de cálculo por la ecuación de Gibbs. Investigaciones análogas fueron llevadas a cabo haciendo uso del método de indicadores radiactivos. Se usaron moléculas de sustancia tensioactiva marcadas con nucleidos emisores β, que por su baja penetración, se puede suponer que toda la actividad registrada provenía de la capa superficial con prácticamente nula contribución del material en el interior de la solución.

En la integración de la ecuación de Gibbs, además de los datos experimentales, como relaciones complementarias pueden aplicarse ecuaciones basadas en el análisis estadístico-molecular de los fenómenos de adsorción, incluyendo aquéllas que utilizan distintos modelos de la estructura de las capas de adsorción. Por el contrario, la confrontación de la ecuación de Gibbs con las dependencias halladas experimentalmente σ(c), π(Γ), etc. da la posibilidad de sacar una serie de conclusiones acerca de la estructura de las capas de adsorción y acerca del comportamiento de las moléculas de sustancias tensioactivas en éstas.

11.- Estructura y propiedades de las capas de adsorción en la interfase agua - aire

Se examinan ahora las propiedades características de la superficie de separación de las fases y de las capas de adsorción, comparando el comportamiento de las sustancias tensioactivas solubles e insolubles en agua y pasando gradualmente desde el cuadro más simple hacia las manifestaciones más complicadas de las interacciones moleculares en las capas de adsorción. En este caso se analizan las relaciones más características entre los parámetros que describen las propiedades de las capas de adsorción: la isoterma de tensión superficial σ(c), la isoterma de adsorción Γ(c), la isoterma de presión bidimensional π(Γ), etc.

12. Capas de adsorción enrarecidas

Para magnitudes pequeñas de adsorción (pequeñas en comparación con el valor de $\Gamma_{máx} \approx 10^{-5}$ mol/m^2 indicado en el § 1) la concentración de las moléculas de sustancias tensioactivas es pequeña no solamente en el volumen, sino también en la capa superficial. En este caso, tanto la solución en masa, como la capa superficial pueden describirse con la aproximación de soluciones ideales. Este hecho significa que el potencial químico de las moléculas de sustancias tensioactivas en la fase en volumen puede representarse en forma de

$$\mu = \mu_o + RT \ln c \qquad \text{(II-12)}$$

y que a la capa superficial se puede aplicar una expresión de aspecto semejante:

$$\mu^{(s)} = \mu_o^{(s)} + RT \ln c^{(s)} \qquad \text{(II-13)}$$

En este caso, las magnitudes μ_o y $\mu^{(s)}$ que son las partes estandarizadas de los potenciales químicos, no coinciden. La condición de equilibrio de las soluciones en masa y superficial es la igualdad de los potenciales químicos determinados por las expresiones (II-12) y (II-13):

$$\mu_o^{(s)} + RT \ln c^{(s)} = \mu_o + RT \ln c$$

por consiguiente,

$$\frac{c^{(s)}}{c} = \exp\left(\frac{\mu_o - \mu_o^{(s)}}{RT}\right) \qquad \text{(II-14)}$$

es decir, la concentración de las moléculas de sustancias tensioactivas en la capa superficial durante esta aproximación más simple de soluciones ideales es proporcional a la concentración en volumen. Esta relación representa una analogía con la ecuación de Henry que describe la distribución de una sustancia entre dos fases;

por esta razón, la zona de existencia de capas de adsoreión enrarecidas se denomina, con frecuencia, ***zona de Henry***.

Durante la adsorción del componente tensioactivo, cuando $c^{(s)} >> c$, la comparación de la ecuación de Gibbs con la expresión (II-14) da:

$$G = -\frac{d\sigma}{dc} = \frac{\Gamma}{c} RT = \frac{c^{(s)}}{c} \delta RT = \delta RT.\exp\left(\frac{\mu_o - \mu_o^{(s)}}{RT}\right) = \text{constante}$$

Por consiguiente, el valor de la derivada $d\sigma/dc$ es igual a la magnitud G no sólo en el límite ($c \to 0$), sino también en cierta región finita de concentraciones en la cual las propiedades de las capas de adsorción pueden describirse por la expresión (II-13).

Para un valor constante de la derivada $r\sigma/dc = \Delta\sigma/c$ la ecuación de Gibbs integrada da una variación lineal de la tensión superficial σ y de la presión bidimensional π con la concentración **(fig. II-6)**:

$$\pi = -\Delta\sigma = \sigma_o - \sigma(c) = -c\frac{d\sigma}{dc} = cG. \qquad \text{(II-15)}$$

En efecto, tal dependencia lineal $\sigma(c)$ se descubre experimentalmente para concentraciones bastante bajas de las sustancias tensioactivas.

Entonces, la utilización del más simple concepto acerca del comportamiento de las capas de adsorción como soluciones ideales permite realizar aproximadamente la integración de la ecuación de Gibbs.

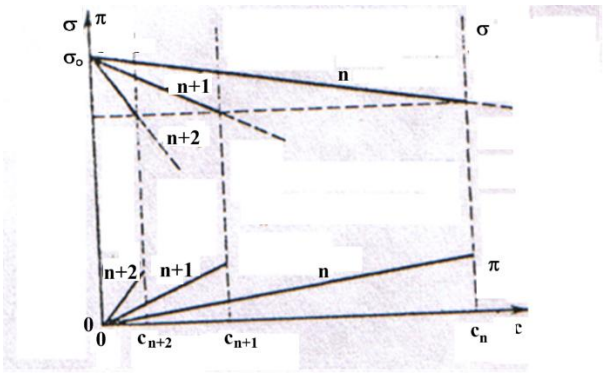


Figura II-6. Isotermas de tensión superficial σ vs. c y de la presión bidimensional π - $a_{moléc}$ en la zona de Henry para tres sustancias tensioactivas, términos consecutivos de una serie homóloga.

Regla de Duclaux-Traube

Como demostraron las investigaciones de Duclaux (1878) y Traube (en 1884-1886), el aumento de la longitud de la cadena de moléculas de sustancias tensioactivas en una dada serie homóloga provoca el crecimiento de la magnitud $|d\sigma/dc|$ de 3 a 3,5 veces al pasar a cada homólogo siguiente (***regla de Duclaux-Traube*** o ***regla de Traube***; véase la **fig. II-6)**. De acuerdo con la expresión (II-15) esto correspondea una dependencia lineal entre la longitud de la cadena y la magnitud $\mu_o - \mu^{(s)}_o$ que se puede considerar como trabajo de adsorción (en condiciones estándar). Efectivamente, supongamos que el trabajo de adsorción $\mu_o - \mu_o^{(s)}$ depende linealmente del número de átomos de carbono n_C en la cadena carbonada de la molécula de sustancia tensioactiva:

$$\mu_o - \mu_o^{(s)} = \phi_1 + n_C\phi_{CH2} \qquad \text{(II -16)}$$

donde la magnitud ϕ_1 caracteriza variación de la energía de interacción del grupo polar con las moléculas de agua al pasar las sustancias tensioactivas a la superficie. En este caso, la relación de las actividades superficiales de dos homólogos consecutivos es determinada tan sólo por el trabajo φ_{CH2} de salida de un grupo CH_2 desde el volumen del agua hacia la capa superficial:

$$\frac{G_{nC+1}}{G_{nC}} = \exp\left(\phi_{CH2}/RT\right) \qquad \text{(II-17)}$$

La regla de Duclaux-Traube corresponde a una magnitud de ϕ_{CH2} de aproximadamente, RT ln (3 a 3,5) ≈ 3 kJ/mol de grupos metileno. Las ideas modernas acerca de la naturaleza de esta magnitud se examinan más adelante.

13.-Ecuación de estado de la materia adsorbida

La caída lineal de la tensión superficial con el aumento de la concentración, es decir, la zona de Henry, de acuerdo con la relación (II-15) corresponde también a un crecimiento lineal de la adsorción:

$$\Gamma = \frac{cG}{RT} \qquad \text{(II-18)}$$

con la particularidad de que la pendiente de las rectas Γ vs. c aumenta de 3 a 3,5 veces al pasar a cada homólogo subsiguiente **(fig. II-7)**.

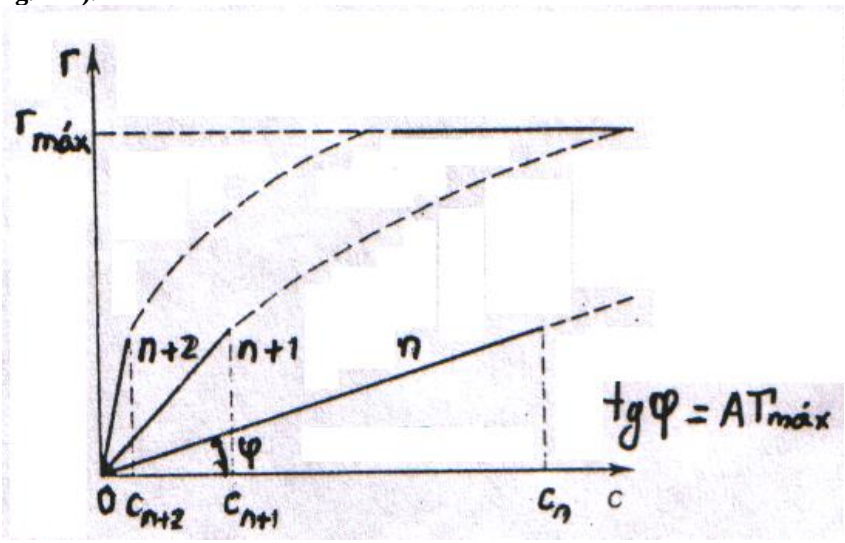


Figura II-7. Isotermas de adsorción de tres sustancias tensioactivas, términos consecutivos de una serie homóloga (las líneas continuas corresponden a la zona de Henry).

Al comparar esta expresión con la relación (π =cG ; II-15) se puede escribir:

$$\pi = \Gamma RT \qquad \text{(Il-19)}$$

De este modo, independientemente de la naturaleza de las moléculas de sustancias tensioactivas, para valores pequeños de la adsorción Γ, la presión bidimensional π es proporcional a la adsorción, con la particularidad de que el coeficiente de proporcionalidad es el producto de la constante universal de los gases R por la temperatura absoluta T. Para una intensa actividad de adsorción y una pequeña concentración en volumen de las sustancias tensioactivas, la adsorción Γ como una magnitud ***en exceso*** determinada por la relación (II-3) coincide con la cantidad de sustancia en la unidad de superficie; en este caso, la magnitud $A_m = 1/\Gamma$ representa el área que corresponde a un mol de sustancia en la capa de adsorción. Esto permite escribir la expresión (II-19) en la forma análoga a la ecuación de Clapeyron:

$$\pi A_m = RT \qquad \text{(II-20)}$$

o bien

$$\pi a_{molec} = k_B T \qquad \text{(II-20a)}$$

donde a_{molec} es el área que corresponde a una molécula en la capa de adsorción.

La disminución de la tensión superficial para concentraciones superficiales pequeñas de la sustancia que se adsorbe tiene, por lo tanto, una naturaleza cinético-molecular simple y puede considerarse, hasta cierto punto convencionalmente, como la manifestación de la presión de las moléculas adsorbidas sobre la barrera que les separa de la superficie pura.

Sin embargo, es más correcto hablar sobre la presión bidimensional como análoga a la presión osmótica. En el caso de las sustancias tensioactivas, cuando $\Gamma > 0$ y $c^{(s)} > c$, la presión osmótica en la capa superficial es más alta que en el volumen; como resultado, ésta parece como si contribuyese a la "succión" del agua a la capa superficial, facilitando con ello la formación de una nueva superficie, lo cual es equivalente a la disminución de la tensión superficial σ. Una situación inversa es característica para las sustancias tensioinactivas, cuando $\Gamma < 0$ y $c^{(s)} < c$. En este caso se puede decir que el consumo de energía para la formación de una nueva superficie (es decir, σ) aumenta debido a la necesidad de realizar un trabajo adicional para desalojar el electrolito de la capa superficial al volumen de la solución actuando contra las fuerzas de presión osmótica.

La ecuación (II-20) es la ***ecuación de estado de un gas bidimensional perfecto***; le corresponde la isoterma de presión bidimensional π vs. a_{molec} representada en la **fig. II-8**. Para el análisis del comportamiento del sistema real y de la naturaleza de las desviaciones con respecto al estado bidimensional ideal se utilizan, con frecuencia, las coordenadas πa_{molec} - π **(fig. II-9)** en las cuales a un gas perfecto bidimensional corresponde una recta paralela al eje de abscisas. Si en este caso la presión bidimensional se mide en mN/m (din/cm) y el área que recae en una molécula, en $(nm)^2$, entonces, correspondientemente, el valor de k_BT vale cerca de 4 $mN.m^{-1}nm^2$.

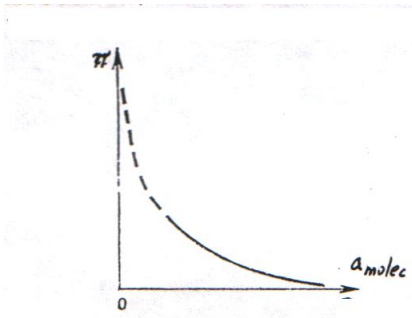


Figura II-8.-Isoterma de un gas bidimensional ideal en coordenadas π - $a_{moléc}$.

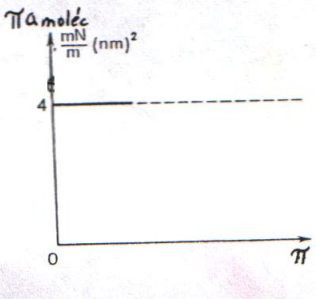


Figura II-9.-Isoterma de un gas bidimensional ideal en coordenadas $\pi.a_{moléc}$ - π.

14.-Balanza superficial de Langmuir

Las leyes generales examinadas con anterioridad que reflejan la relación entre las magnitudes c, Γ (o a_{molec}), π y dσ/dc se referían a las sustancias tensioactivas solubles en agua. Sin embargo, la solubilidad de por sí no entraba en las relaciones expuestas: por esta causa es natural suponer que estas deducciones puedan extenderse también a las sustancias tensioactivas insolubles. En efecto, el estudio directo de la variación de la tensión bidimensional en función de la magnitud de la adsorción llevado a cabo por Langmuir y por sus seguidores confirmó esta conjetura.

Con el fin de realizar estas investigaciones Langmuir diseñó un aparato que permitía medir con exactitud requerida la presión bidimensional de las capas de adsorción de las sustancias tensioactivas insolubles **(fig. II-10)**.

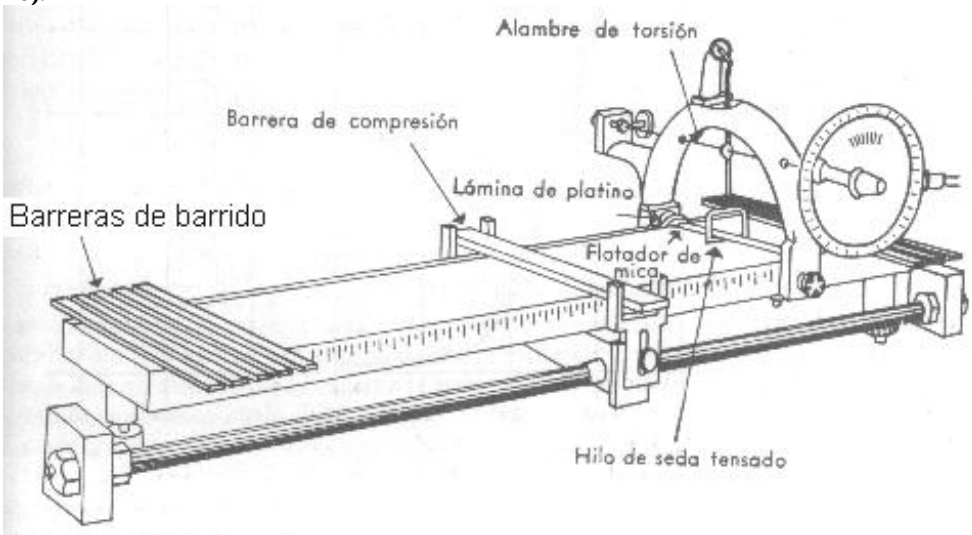


Figura II-10.-Esquema de la balanza superficial de Langmuir.

Sobre la superficie de una cubeta plana con paredes parafinadas (actualmente cubiertas de teflón) se encuentra una ligera barrera flotante unida a un dinamómetro (balanza); en las variantes modernas del aparato se utilizan, preferentemente, cubetas de plástico flúorcarbonado, así como sistemas automáticos sensibles de medición de fuerzas.

Con el fin de prevenir la migración de las moléculas de sustancias tensioactivas desde la zona activa, el huelgo entre la barrera medidora y las paredes del aparato se tabica con finas hojas de oro o con hilos parafinados. La segunda barrera que se puede desplazar sirve para variar el área de la superficie activa del aparato. Se aplica a la superficie del agua, entre las barreras medidora y auxiliar, una pequeña cantidad de solución muy diluida de sustancia tensioactiva en un solvente muy volátil. Por ejemplo, disolviendo 1 mL de solución bencénica centimolar de alcohol cetílico en 1000 mL de benceno muy puro se prepara una solución 10^{-5} M de alcohol cetílico (hexadecílico). 0,1 mL de dicha solución (10^{-9} moles de sustancia tensioactiva) en un área de 100 cm^2 corresponde a la adsorción de 10^{-7} mol/m^2 (del orden de 1 %, con respecto a la adsorción límite.

La adsorción se puede variar desplazando la barrera auxiliar con lo cual cambia también el área a la que fue aplicada la cantidad prefijada de sustancia tensioactiva. Después de la evaporación del solvente volátil se equilibra la fuerza F que actúa sobre la barrera medidora; el valor obtenido de F se divide por el ancho de la barrera, hallándose la presión bidimensional π. Al repetir las mediciones para diferentes valores de adsorción (diferentes cantidades de solución aplicada y diferentes posiciones de la barrera auxiliar) se obtiene la presión bidimensional π en función de la adsorción Γ (o el área por molécula en la capa de adsorción a_{molec}). (**Figura II-11)**

Para evaluar la sensibilidad necesaria del dispositivo medidor se sustituye en la expresión (II-19) el valor, obtenido anteriormente, de $\Gamma \approx 10^{-7}$ mol/m^2; esto ofrece para la presión bidimensional un valor de cerca de 10^{-7} $mol.m^{-2}.8{,}3$ $J.mol^{-1}.K^{-1}$. 300 K $\approx 2{,}4.10^{-4}$ N/m, es decir, décimos de mN/m. La precisión de las mediciones de la presión bidimensional debe alcanzar, en este caso, unas milésimas de mN/m, lo cual, para un ancho de la barrera de 10 cm, corresponde a 10^{-7} N, o sea, 0,01 mg. Esta sensibilidad se puede asegurar con una buena balanza analítiea, una balanza de torsión (de estructura más simple) y, claro está, los modernos dispositivos registradores electrónicos para la medición de fuerzas.

Langmuir y colaboradores investigaron numerosas sustancias tanto de bajo peso molecular (homólogos superiores de ácidos, alcoholes, aminas), como macromoleculares, incluyendo proteínas y ácidos nucleicos. Estas investigaciones demostraron que para un conjunto muy amplio de sustancias, cuando $\Gamma \to 0$, el producto πa_{molec} del área correspondiente a una molécula en la capa de adsorción por la presión bidimensional, en efecto, tiende a k_BT, independientemente de la estructura de las moléculas de sustancia tensioactiva.

De este modo, la ecuación de estado del gas bidimensional perfecto (II-20a) es universalmente aplicable para la descripción de las propiedades de las capas enrarecidas tanto de las sustancias tensioactivas solubles, como insolubles.

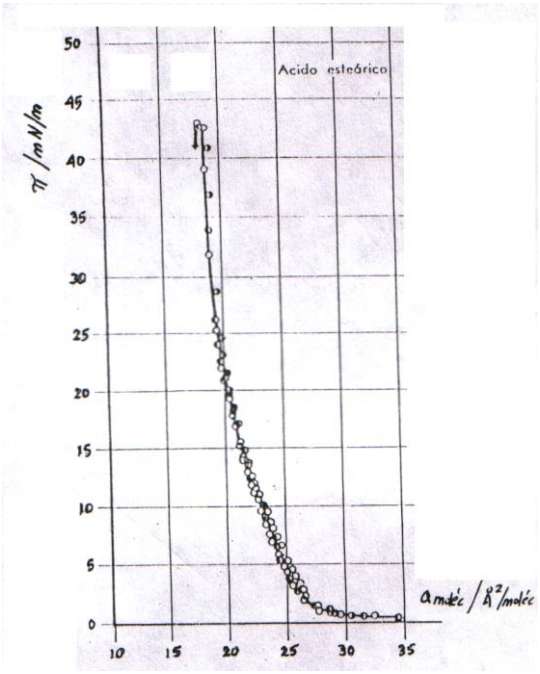


Figura II-11. Isoterma presión-superficie para una monocapa de ácido esteárico (octadecílico).

15.-Interpretación de la capacidad de adsorción

Al mismo tiempo, tal invariancia del comportamiento de las sustancias tensioactivas en las capas de adsorción enrarecidas, independientemente de la naturaleza de las moléculas de dichas sustancias y del carácter de su interacción con la solución subyacente, da la posibilidad de afirmar que precisamente la relación entre la presión bidimensional y la adsorción expresada por la ecuación de estado de la capa de adsorción π-Γ puede considerarse como su característica fundamental, que no depende del estado de las moléculas de sustancias tensioactivas en el volumen de la solución. Por el contrario, la magnitud $d\Gamma/dc$ que caracteriza la capacidad de la sustancia para la adsorción depende sustancialmente de la estructura de las moléculas tensioactivas de la naturaleza del solvente: dentro de los márgenes de una serie homóloga, como se ha señalado, el valor de $d\Gamma/dc$ crece con rapidez al pasar de uno al siguiente homólogo. Esta diferencia ostensible en la capacidad de las sustancias tensioactivas para la adsorción, siendo idéntico su comportamiento en la propia capa de adsorción, demuestra que el crecimiento del valor de $d\Gamma/dc$ en la serie homóloga conviene vincularlo con las diferencias en el comportamiento de los homólogos examinados en el volumen de la solución, y no en la capa de adsorción. Esto significa que (para las capas de adsorción enrarecidas) la magnitud $\mu_o - \mu_o^{(s)}$ ***es determinada por el estado energético de las moléculas de sustancias tensioactivas en el volumen de la solución.*** En otras palabras, en la igualdad (II-16) la parte estándar del potencial químico de las moléculas en la capa de adsorción $\mu_o^{(s)}$ puede considerarse constante (en la región de valores pequeños de la adsorción), relacionando el aumento de la diferencia $\mu_o - \mu_o^{(s)}$ en la serie homóloga tan sólo con el incremento de la parte estándar del potencial químico en el volumen de la solución μ_o.

Lo expuesto es corroborado por el hecho de que en una serie homóloga de sustancias tensioactivas, a la par de aumentar la actividad de adsorción, tiene lugar una disminución de la solubilidad de estas sustancias en agua c_o, con la particularidad de que, a medida que se pasa a cada homólogo siguiente, la solubilidad disminuye, precisamente, de 3 a 3,5 veces. Para las sustancias poco solubles la solubilidad (en mol/m^3) puede describirse aproximadamente por la expresión

$$c_o = \frac{1}{V_m} \exp\left(-\frac{\mu_o - \mu_1}{RT}\right)$$

donde V_m es el volumen molar de la sustancia disuelta y μ_1 el potencial químico de la sustancia pura. La disminución de la solubilidad en 3 a 3,5 veces con el alargamiento de la cadena en un grupo metileno testimonia que la magnitud μ_o depende linealmente del número de átomos de carbono n_C en la molécula de sustancia tensioactiva con el mismo factor ϕ_{CH2} que entra en la expresión para el trabajo de adsorción:

$$\mu_o = \phi_1 + n_C\phi_{CH2}$$

donde ϕ_1 tiene en cuenta la interacción del grupo polar de las moléculas disueltas de sustancia tensioactiva con el agua.

Así, pues, la magnitud ϕ_{CH2} refleja la desventaja termodinámica de la presencia del grupo CH_2 en el volumen del agua, o sea, la tendencia del agua a expulsar el radical hidrocarbonado; precisamente este último, en el caso examinado de adsorción de las moléculas anfifílicas, resulta intervenir como "portador" de la actividad superficial en la interfase solución-aire. Las investigaciones realizadas en los últimos tiempos han demostrado que la energética de la adsorción de las sustancias tensioactivas orgánicas a partir de la solución acuosa, al igual que la de los procesos - de naturaleza parecida- de disolución de las sustancias tensioactivas y de los hidrocarburos en agua, acusa una naturaleza compleja relacionada con las particularidades de la estructura del agua como solvente. De acuerdo con los conceptos modernos acerca de la estructura del agua desarrollados en los trabajos de Bernal, Fowler, Pauling, Scheraga, Samoilov y otros autores, a temperaturas ambiente y próximas a éstas, los puentes de hidrógeno dirigidos entre las moléculas de agua conducen a una alta ordenación en la disposición de sus moléculas, la cual, en cierto grado, recuerda la ordenación en los cristales de hielo (aunque sin el establecimiento del orden lejano característico para los cristales). Se dice sobre la presencia en agua de sectores de estructuras similares a hielo o estructuras de "icebergs". El grado de esta ordenación estructural depende de la temperatura; con este fenómeno están relacionadas muchas anomalías en las propiedades del agua, tales como la densidad máxima a 4 °C, la disminución de la densidad durante la solidificación, etc. La introducción en el agua de moléculas de hidrocarburo o de cadenas carbonadas de moléculas orgánicas, en particular, las de sustancias tensioactivas, lleva al aumento del grado medio de

ordenación de las moléculas de agua. El aumento del grado de ordenación de las moléculas de agua en presencia de hidrocarburos significa la disminución de la entropía del sistema. Correspondientemente, la desordenación parcial de las moléculas de agua después de la salida de las cadenas no polares desde el volumen del agua hacia la superficie (o hacia el volumen de otra fase no polar; véase el capítulo III) conduce al crecimiento de la entropía del sistema, hecho que se considera como manifestación de las "interacciones hidrofóbicas" específicas.

16. Ecuaciones de Szyszkowski y Langmuir. Consideración del tamaño propio [repulsión mutua] de las moléculas adsorbidas

La influencia de las dimensiones propias de las moléculas de sustancias tensoactivas puede tomarse en consideración en primera aproximación si se admite que existe cierlo valor límite de la adsorción $\Gamma_{máx}$ y que, al alcanzarlo, la magnitud de la adsorción queda constante. Esto permile efectuar la integración de la ecuación de Gibbs en la zona de concentraciones en la cual la adsorción ya deja de cambiar:

$$RT\Gamma_{máx} = -\frac{d\sigma}{d \ln c} = \text{constante}$$

La integración da:

$$\pi = -\Delta\sigma = RT\Gamma_{máx} \ln c + B \qquad \text{(II-21)}$$

donde B es la constante de integración. Milner, en 1907, por primera vez, propuso una ecuación similar, que describe la dependencia de la tensión superficial con respecto a la concentración en la zona de concentraciones lo suficientemente altas de sustancias tensoactivas (pero, en todo caso, tales que se satisfaga la condición (II-12) del carácter ideal de la solución). De este modo, dicha ecuación predice la dependencia lineal de la tensión superficial con respecto al logaritmo de la concentración de la solución.

En 1908-1909, Szyszkowski realizó mediciones precisas de la tensión superficial de soluciones dc ácidos carboxílicos desde el butírico (butanoico) hasta el caproico (hexanoico), así como de sus isómeros. Logró hallar una ecuación empírica que abarcaba, con una buena exactitud, todos los resultados obtenidos por él mismo:

$$\pi = \sigma_o - \sigma = b \ln (Ac + 1) \qquad \text{(II-22)}$$

donde el coeficiente b es constante para toda la serie homóloga, y la constante A aumenta de 3 a 3,5 veces con el alargamiento de la cadena en un grupo CH_2, lo que corresponde a la regla de Duclaux-Traube **(fig. II-12)**. Es fácil advertir que la ecuación de Szyszkowski satisface ambas condiciones límites: la dependencia lineal de la tensión superficial con respecto a la concentración en la zona de Henry y la ecuación (II-21) para concentraciones lo suficientemente altas. Al mismo tiempo se establece el criterio de estas concentraciones "pequeñas" y "grandes". Efectivamente, para valores pequeños de la concentración (en comparación con $\alpha = 1/A$) el logaritmo puede desarrollarse en una serie lo que da

$$\pi = \sigma_o - \sigma \approx Abc \qquad \text{(II-11b)}$$

La magnitud de la derivada $-d\sigma/dc = G$ es constante en esta zona e igual a

$$-d\sigma/dc = G = Ab = \delta RT \exp[(\mu_o - \mu_o^{(s)})/RT] \qquad \text{(II-15a)}$$

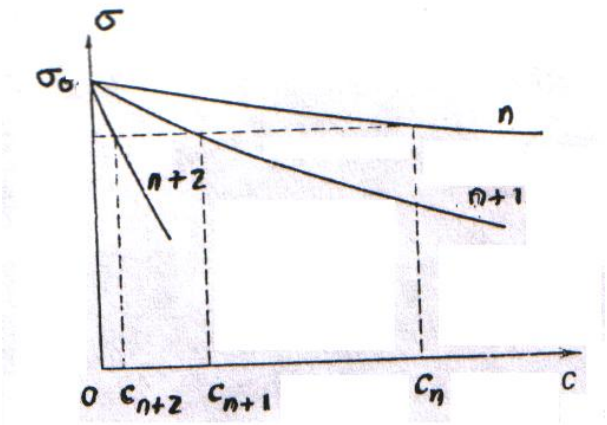


Figura II-12.- Cumplimiento de la regla de Duclaux-Traube, basándose en el ejemplo de isotermas σ vs. c para tres sustancias tensioactivas, términos consecutivos de una misma serie homóloga.

La variación de la adsorción con la concentración en la zona de Henry se escribirá en la siguiente forma:

$$\Gamma = \frac{Ab}{RT} \qquad \text{(II-18a)}$$

En el segundo caso límite, para c >> α, en la ecuación de Szyszkowski es posible despreciar la unidad bajo el signo del logaritmo, lo cual conduce, inmediatamente, a la ecuación (II-21). La constante de integración B resulta igual a $RT\Gamma_{máx}$ ln A. En este caso la constante empírica de la ecuación de Szyszkowski b queda:

$$b = RT\Gamma_{máx} \qquad \text{(II-23)}$$

De este modo, de nuevo, hemos llegado a que a la porción lineal inicial de la tensión superficial en función de la concentración de la solución le corresponde también una dependencia lineal entre la adsorción y la concentración **(véase la fig. II-7)**. Por cuanto la magnitud b es constante en una serie homóloga, es precisamente la constante A la que determina la pendiente del crecimiento de la adsorción a medida quo varía la concentración; por esta razón esta magnitud recibió el nombre *de* ***actividad de adsorción.*** La comparación de las expresiones (II-15a) y (II-23) demuestra que la magnitud A está relacionada con el trabajo de la adsorción $\mu_o - \mu_o^{(s)}$ por medio de la expresión

$$A = G/b = \frac{G}{RT\Gamma_{máx}} = \frac{\delta}{\Gamma_{máx}} \exp\left[(\mu_o - \mu_o^{(s)})/RT\right] \qquad \text{(II-24)}$$

La porción logarítmica de la dependencia de la tensión superficial con respecto a la concentración corresponde a un alto valor límite de la adsorción, lo que se puede interpretar como la formación de una capa monomolecular compacta. En el plano σ - ln c las isotermas de tensión superficial para altas concentraciones son paralelas, y su pendiente es igual a $-RT\Gamma_{máx}$ **(fig. II-13)**.

17-Consecuencias sobre la estructura de la capa adsorbida

La caída de tensión superficial a adsorción constante, de acuerdo con la ecuación de Gibbs, está relacionada tan sólo con el incremento del potencial químico de la sustancia adsorbida al aumentar su concentración en la solución. Como se sabe, el aumento del potencial químico en un sistema bicomponente estable corresponde siempre al crecimiento de la concentración: en el caso dado -en relación con la capa superficial- de la concentración superficial y, en consecuencia, también de la adsorción. Debido a ello, en la zona de concentraciones donde la tensión superficial depende linealmente del logaritmo de la concentración, tiene que efectuarse un crecimiento -aunque lento, pero finito- de la adsorción, el cual, sin embargo, no se registra en el experimento.

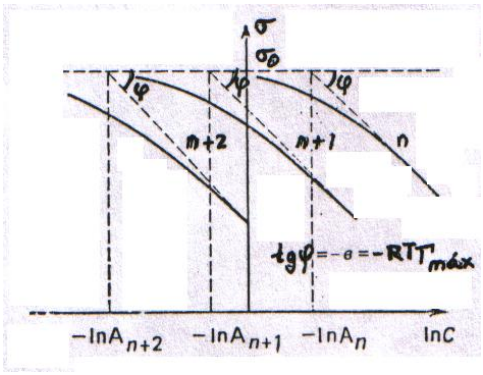


Figura II-13.- Isotermas de tensión superficial en coordenadas σ-ln c ara tres surfactantes miembros consecutivos de la misma serie homóloga.

En este caso, un aumento pequeño de la adsorción corresponde a un crecimiento sumamente brusco del potencial químico de las moléculas de las sustancias tensioactivas en la capa de adsorción. Esta circunstancia permite identificar las propiedades de las capas de adsorción al llegar a la adsorción límite con las propiedades de la fase condensada cuando aumenta la presión: aquí también un incremento del potencial químico corresponde a variaciones despreciablemente pequeñas de la densidad. Esta analogía, como se demostrará más tarde, durante la descripción de las propiedades de las capas de adsorción de las sustancias tensioactivas insolubles, tiene un profundo sentido físico.

La independencia de la adsorción límite, o del área mínima, correspondiente a una molécula en la capa de adsorción compacta $a_{mín} = a_1$, con respecto a la longitud de la cadena de moléculas de sustancias tensioactivas, puede explicarse tan sólo suponiendo que, para los valores de la adsorción que alcanzan $\Gamma_{máx}$, las moléculas de sustancia tensioactiva están empaquetadas densamente hasta el límite, o sea, están orientadas verticalmente. Las evaluaciones de la magnitud de la adsorción límite $\Gamma_{máx} = b/RT$ a partir de las dependencias σ - c obtenidas experimentalmente, con el subsiguiente cálculo del área mínima por una molécula $a_1 = 1/N_A\Gamma_{máx}$ ofrecen para los ácidos carboxílicos un valor de cerca de 0,21nm^2, ó 21 Å^2, lo que concuerda con los valores hallados por otros métodos de investigación, en particular, por el análisis estructural por rayos X.

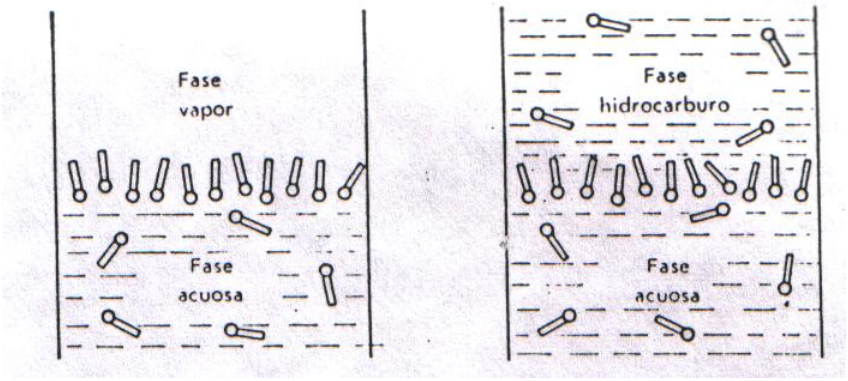


Figura II-14.-Adsorción de moléculas tensioactivas en forma de una monocapa orientada en interfases aire-agua y aceite-agua. La parte circular representa la cabeza constituida por un grupo polar hidrofílico y la parte rectangular la cola o cadena hidrocarbonada.

18.-Isoterma de adsorción de Langmuir

Se hará ahora el análisis de la relación general entre las magnitudes Γ' y c en todo el intervalo de concentraciones. Con este fin se deriva la ecuación de Szyszkowski (II-22) con respecto a la concentración:

$$\frac{d}{dc}[\pi = \sigma_o - \sigma = b \ln (Ac + 1)]$$

$$d\sigma/dc = -\frac{Ab}{Ac + 1} = -RT\Gamma_{máx}\frac{A}{Ac + 1}$$

y se compara con la ecuación de Gibbs (II-6) $d\sigma/dc = -RT\Gamma/c$:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT}\cdot\frac{d\sigma}{dc}$$

Esto da la relación de la adsorción con la concentración en la forma siguiente:

$$\Gamma = \Gamma_{máx}\frac{A}{Ac+1} = \Gamma_{máx}\frac{c}{\alpha + c} \quad ; \quad \alpha = 1/A \qquad \text{(II-25)}$$

La ecuación de la isoterma de adsorción obtenida no es sino la ecuación de Langmuir. Esta fue deducida en 1917 por Langmuir por otro camino y para otro problema, precisamente, para la adsorción a partir de gas en un adsorbente sólido que contenía centros de adsorción fijos en los cuales tenía lugar la fijación de las moléculas de la sustancia que se adsorbía (adsorción localizada).

19.-Deducción teórica de la ecuación de Langmuir

La deducción teórica de la ecuación de Langmuir que se expone detalladamente en los cursos de química física se basa en que la superficie de la fase sólida se considera como una especie de tablero de ajedrez **(Fig. II-15)** en cada una de cuyas casillas-celdillas, con igual probabilidad, pueden encontrarse moléculas adsorbidas (no más que una por cada casilla). En este caso se tiene en cuenta tan sólo el intercambio de moléculas entre el volumen de la fase gaseosa y las celdillas en la superficie, y no se toma en consideración el paso de las moléculas desde una celdilla hacia otra (se considera una adsorción localizada).

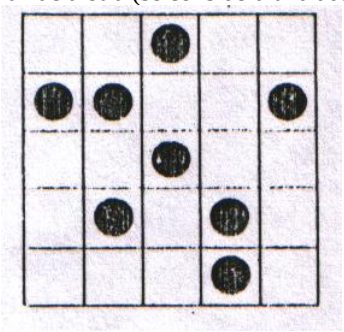


Figura II-15.- Esquema de adsorción localizada en una superficie sólida, de acuerdo con Langmuir.

Las velocidades de los procesos de adsorción y desorción de las moléculas desde la superficie dependen de la proporción de celdillas llenas de moléculas $\Theta_a = \Gamma/\Gamma_{máx}$. Si las moléculas no interactúan entre sí en la capa de adsorción, entonces la velocidad de adsorción v_a es proporcional a la fracción de lugares vacantes $(1 - \Theta_a)$ y a la presión de vapor:

$$v_a = k_a(1 - \Theta_a)P$$

y la velocidad de desorción v_d depende solamente de la fracción de celdillas llenas:

$$v_d = k_d\Theta_a$$

donde k_a y k_d son las constantes de las velocidades de adsorción y desorción, respectivamente. En el momento inicial del contacto de la superficie libre y del gas que se adsorbe la velocidad de adsorción es máxima, mientras que la velocidad de desorción es igual a cero **(fig. II-16)**;

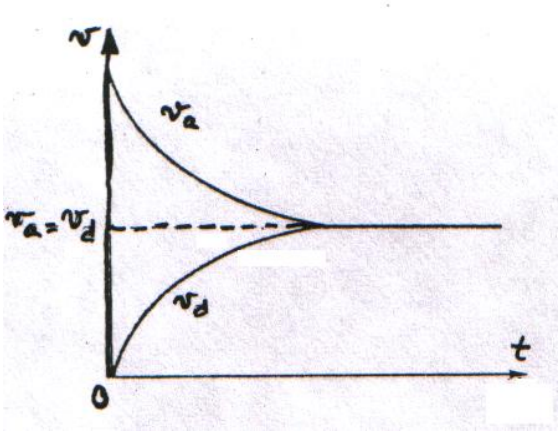


Figura II-16.-Variación de las velocidades de adsorción (v_a) y de desorción (v_d) en función del tiempo en el proceso de establecimiento del equilibrio dinámico.

a medida que la superficie se llena las velocidades de los procesos de adsorción y desorción se van igualando hasta alcanzar un equilibrio dinámico entre estos procesos: $v_a = v_d$ o sea,

$$k_a(1 - \Theta_a)P = k_d\Theta_a$$

o bien

$$\Theta_a = \frac{\Gamma}{\Gamma_{máx}} = \frac{(k_a/k_d)P}{1 + (k_a/k_d)P} = \frac{A'P}{A'P + 1} \qquad \text{(II-25a)}$$

La actividad de adsorción A' adquiere, de este modo, el sentido de relación de las constantes de velocidades de adsorción k_a y de desorción k_d.

20.-Otra interpretación de la ecuación de Langmuir

La isoterma de adsorción de Langmuir se basa en los siguientes supuestos: a) sólo ocurre una adsorción monomolecular, b) la adsorción es localizada y c) el calor de adsorción es independiente del recubrimiento de la superficie.

Sea v el volumen de gas adsorbido por unidad de masa del adsorbente a la presión P y v_m el volumen de gas necesario para cubrir un gramo de adsorbente con una monocapa. La velocidad de adsorción depende de a) la cantidad de choques por unidad de tiempo de las moléculas contra la superficie del sólido, que es proporcional a la presión, b) de la probabilidad de tropezar con un sitio vacante ($1 - v/v_m$) y c) de un término de actividad exp(-E/RT), donde E es la energía de activación para la adsorción.

La velocidad de desorción depende de a) la fracción de la superficie cubierta v/v_m, y b) de un término de activación exp(-E'/RT), donde E' es la energía de activación para la desorción. Cuando se establece el equilibrio de adsorción:

$$P(1 - v/v_m)\exp(-E/RT) = k(v/v_m)\exp(-E'/RT)$$

donde k es una constante de proporcionalidad. Despejando:

$$P = k \exp(\Delta H/RT)\frac{v/v_m}{(1 - v/v_m)} \qquad \text{(II-26)}$$

dpmde $\Delta H = E - E'$ es el calor de adsorción (negativo). Suponiendo que ΔH es independiente del estado de recubrimiento,

$$k \exp(\Delta H/RT) = 1/a$$

donde a es una constante que depende de la temperatura, pero no del recubrimiento de la superficie. Sustituyendo:

$$aP = \frac{v/v_m}{(1 - v/v_m)} \qquad \text{(II-27a)}$$

o

$$v = \frac{v_m aP}{(1 + aP)} \qquad \text{(II-27b)}$$

o

$$P/v = P/v_m + 1/av_m \qquad \text{(II-27c)}$$

es decir, una representación de P/v vs. P debe dar una línea recta de pendiente $1/v_m$ y una ordenada en el origen $1/av_m$ (**Figura II-17)**. Haciendo lo mismo a varias temperaturas, pueden obtenerse varios valores de 1/a y graficando log 1/a vs. 1/T se obtiene una recta con pendiente ΔH/R y ordenada en el origen log k (**Figura II-18)**.

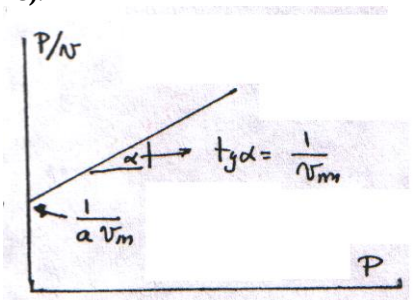


Figura II-17. Representación de la ecuación de Langmuir para obtener 1/a y v_m.

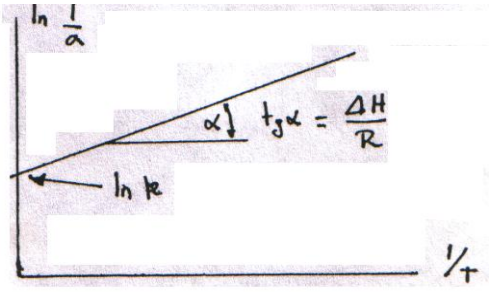


Figura II-18.-Obtención de la energía de adsorción.

A presiones pequeñas, las isoterma de Langmuir se reduce a $v = v_m aP$, lo que significa que el volumen del gas adsorbido varía linealmente con la presión. A presiones altas se alcanza un recubrimiento límite, $v = v_m$. La curvatura de la isoterma a presiones intermedias depende del valor de la constante a y consecuentemente de la temperatura.

La crítica más importante a la ecuación de Langmuir se centra en la simplificación introducida al suponer que el calor de adsorción es independiente del recubrimiento de la superficie. Si no es así, varían tanto k como ΔH con v/v_m. Las superficies sólidas tienden a ser de naturaleza no uniforme, con sitios más activos y menos activos. La adsorción tendrá lugar primero en los puntos más activos y se hará luego algo menos exotérmica a medida que el recubrimiento aumente. Sin embargo, muchas isotermas de adsorción experimentales se ajustan bastante bien a la ecuación de Langmuir.

21.-Comentarios acerca de la ecuación de Langmuir

La ecuación de Langmuir constituyó una época tanto en la teoría de la adsorción y de la quimiosorción, como en la teoría de la catálisis heterogénea basada en ésta; sin embargo, dicha ecuación es aplicable tan sólo a procesos reversibles de equilibrio y no puede utilizarse en la descripción de los procesos de quimiosorción con formación de enlaces químicos fuertes. La transición desde la consideración de un gas con presión P hacia la de la solución de concentración c lindante con la superficie sólida de la sustancia adsorbente no varía sustancialmente las premisas lógicas de la deducción expuesta, de modo que la ecuación de Langmuir puede aplicarse también a la descripción de la adsorción localizada a partir de una solución en la superficie sólida.

Al mismo tiempo, como demuestra la comparación de la ecuación empírica de Szyszkowski con la ecuación de Gibbs, la isoterma de adsorción de Langmuir también se aplica favorablemente al límite de separación solución de sustancia tensioactiva-aire; más aún, precisamente para el límite sólido-gas, para el cual fue deducida la ecuación de Langmuir, se observan con mayor frecuencia desviaciones de distinto tipo con respecto a la misma.

El propio Langmuir estableció la posibilidad de describir la adsorción a partir de la solución por medio de la ecuación (II-25); hizo la comparación entre la isoterma de adsorción (II-25) y la ecuación de Gibbs, obteniendo la ecuación de Szyszkowski. La transición de la adsorción localizada a la no localizada que puede considerarse como paso desde celdillas fijas a móviles no varía, de este modo, en los casos examinados, las

leyes generales de adsorción. También cabe tener en cuenta la mayor homogeneidad energética de la superficie líquida en comparación con la sólida, en la cual existen centros activos con distinta energía de interacción. Precisamente por esta razón la ecuación de Langmuir puede cumplirse bien para una superficie líquida.

La isoterma de adsorción de Langmuir satisface con exactitud las condiciones límites examinadas anteriormente. Para valores pequeños de las concentraciones $c << \alpha = 1/A$ la misma da una asíntota:

$$\Gamma = \Gamma_{máx} Ac \qquad \text{(II-28)}$$

a la cual corresponde una dependencia lineal entre la adsorción y la concentración. La pendiente de la recta Γ vs. c es determinada por la magnitud A; la comparación con la regla de Duclaux-Traube demuestra que también aquí la tangente de la recta se incrementa de 3 a 3,5 veces al pasar a cada subsiguiente homólogo. Cuando la concentración tiene un valor igual a α, la adsorción, de acuerdo con la ecuación de Langmuir, es igual a la mitad del valor máximo de $\Gamma = \Gamma_{máx}/2$. Para $c >> \alpha$, en la expresión (II-25) se puede despreciar la unidad en el denominador, lo que da la segunda asíntota $\Gamma = \Gamma_{máx}$. El valor de α también puede determinarse por el punto de intersección de estas dos asíntotas **(fig. II-19).**

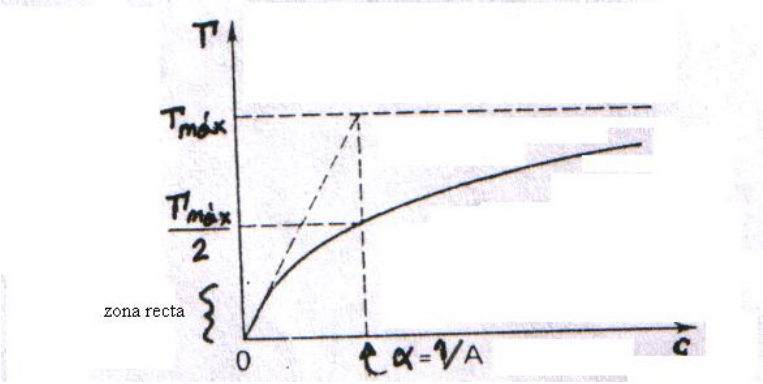


Figura II-19.-Esquema de la determinación de la actividad de adsorción A.

Las isotermas de adsorción representadas en las coordenadas $(\Gamma/\Gamma_{máx})/[1-(\Gamma/\Gamma_{máx})]$ - Ac coinciden para todas las sustancias (que obedecen a la isoterma de Langmuir), formando una línea recta con la pendiente igual a la unidad. De modo análogo pueden hacerse coincidir también las isotermas de tensión superficial cuando se utilizan las coordenadas σ - Ac; para los homólogos superiores de solubilidad limitada esta coincidencia se consigue hasta las concentraciones de saturación.

Para solubilidad mutua total de los componentes la magnitud de la adsorción que entra en la ecuación de Gibbs y que se determina por la relación (II-3) como el exceso de sustancia en la capa superficial en comparación con el volumen, debe pasar a través de un máximo, y luego disminuir hasta cero para el componente tensioactivo superficial. Cabe recordar que, en la zona de altas concentraciones de las sustancias tensioactivas en la solución, la sustitución de la adsorción en tanto magnitud en exceso por el contenido total de sustancia en la capa de adsorción es inadmisible; además, es necesario tener en cuenta los coeficientes de actividad de la sustancia en el volumen de la disolución.

Para determinar el valor de las constantes $\Gamma_{máx}$ y $A = 1/\alpha$ que entran en la ecuación de Langmuir basándose en la dependencia experimental Γ vs. c, esta ecuación se anota en la siguiente forma:

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{\alpha}{\Gamma_{máx}} + \frac{c}{\Gamma_{máx}}$$

En consecuencia, los datos experimentales deben asentarse en una recta en coordenadas c/Γ - c; la pendiente de esta recta da la inversa de la adsorción límite $1/\Gamma_{máx}$, y la ordenada en el origen, la magnitud $\alpha/\Gamma_{máx}$. (**Figura II-20**)

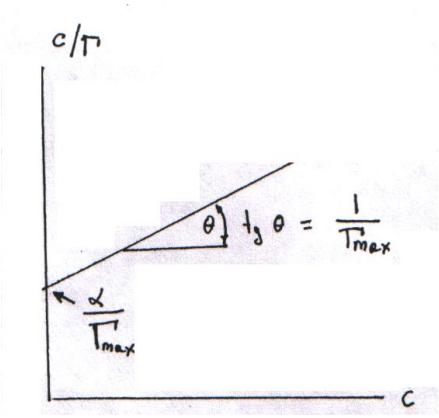


Figura II-20.-Representación de datos que siguen la ecuación de Langmuir para obtener la adsorción máxima y A.

22.-Isoterma de adsorción de Freundlich

Los datos experimentales para la adsorción en adsorbentes sólidos a partir de la fase gaseosa, en la región de los valores medios de las presiones de vapor P del componente que se adsorbe, con frecuencia, se representan bien por la isoterma empírica de Freundlich:

$$\Gamma = ßP^{1/n} \qquad \text{(II -29)}$$

donde ß y n son constantes, n vale comúnmente varias unidades. Sin embargo, es necesario señalar que la isoterma de Freundlich, a diferencia de la de Langmuir, no tiene fundamento teórico simple y no ofrece ni la dependencia lineal inicial de la adsorción con respecto a la presión de vapor, ni un valor finito de la adsorción límite constante.

Tomando logaritmos de II-29:

$$\log \Gamma = \log \beta + \frac{1}{n} \log P$$

donde $\Gamma = \frac{\text{volumen de gas adsorbido}}{\text{peso del adsorbente}}$

también pude usarse v/m en lugar de Γ, y c en lugar de P. Graficando log Γ vs. log P, se obtiene una recta de pendiente 1/n y ordenada en el origen log β **(Figura II-21)**.

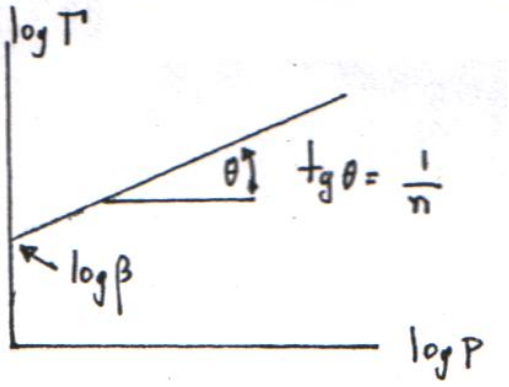


Figura II-21.-Representación de la isoterma de Freundlich.

Se encuentran con frecuencia isotermas de este tipo en la adsorción de soluciones a concentraciones relativamente bajas. Los estudios de adsorción a concentraciones más altas suelen complicarse por la adsorción del solvente. La isoterma de Freundlich en valores medios de P (o c), está relacionada con la heterogeneidad energética de la superficie del sólido.

23.-Adsorción máxima

Al expresar la magnitud A en la ecuación de Langmuir por medio del trabajo de adsorción, y valiéndose en este caso de la relación (II-24) se puede escribir

$$\Gamma = \frac{\delta c.\ \exp[(\mu_o - \mu_o^{(s)})/RT]}{(\delta c/\Gamma_{máx})\ \exp[(\mu_o - \mu_o^{(s)})/RT] + 1} = \frac{\Gamma_{máx}}{(1 + \frac{\Gamma_{máx}}{\delta c}\ \exp[(\mu_o - \mu_o^{(s)})/RT])} \qquad \text{(II-30)}$$

Al sustituir en la ecuación de Szyszkowski las concentraciones por las adsorciones, recurriendo a la ecuación de Langmuir, se puede llegar a la expresión que relaciona la presión bidimensional y la adsorción:

$$\pi = \sigma_o - \sigma = RT\Gamma_{máx} \ln \frac{\Gamma_{máx}}{\Gamma_{máx} - \Gamma}$$

Según esta expresión, la presión bidimensional debería crecer ilimitadamente cuando la magnitud de adsorción tendiese al valor límite $\Gamma_{máx}$. Las mediciones en la balanza de Langmuir con sustancias tensioactivas insolubles demostraron que, en efecto, puede observarse un crecimiento brusco de la presión bidimensional cuando el área por una *molécula* a_{molec} disminuye hasta el valor límite a_1 **(fig. II-11)**. Sin embargo, este crecimiento no es ilimitado: se restringe hasta cierto valor de la presión bidimensional $\pi_{máx}$ para el cual la capa de adsorción pierde la estabilidad ("colapsa"), en su superficie aparecen pliegues semejantes a témpanos en los campos de hielo **(fig. II-22)** y aparecen capas polimoleculares.

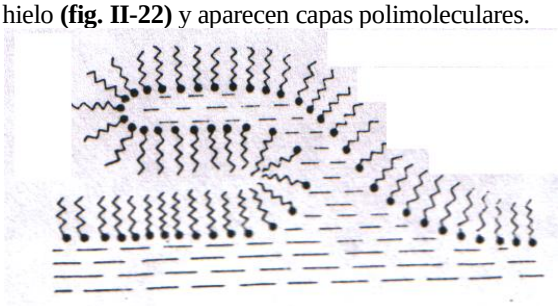


Figura II-22.- Representación esquemática de la pérdida de estabilidad de la capa de adsorción, cuando $\pi = \pi_{máx}$.

La curva π - $a_{moléc}$ presenta al principio una pendiente muy pequeña, porque la pequeña fuerza que ejerce la película, al disminuir la superficie, indica que la superficie limitada por las barreras fija y móvil, no está cubierta del todo con la película superficial activa. Las primeras reducciones de superficie, que son las que corresponden a esta parte de la curva, sirven para que la película se forme cubriendo toda el área libre, y a partir de aquí, la disminución de superficie es a expensas de comprimir la película sobre sí misma y, para ello, se requiere incrementar considerablemente la fuerza de compresión. Por último, la película se ondula y se pliega, y ya entonces el área puede reducirse sin incrementar la fuerza de compresión.

Para el ácido esteárico, de acuerdo con la **Figura II-11**, esta película tiene, en este punto, un área de 20,5 A^2 por molécula. Este valor es, aproximadamente, la sección transversal de una molécula de ácido esteárico y permite suponer que, efectivamente, existe una capa monomolecular al comenzar la parte escarpada de la curva fuerza superficial-área, como se destaca en la **Figura II-11** Las moléculas están situadas perpendicularmente a la superficie.

La naturaleza de estas capas superficiales se ha comprobado elegantemente mediante microfotografías, obtenidas con el microscopio electrónico, que son análogas a las que se presentan en la **Figura II-23**. Estas superficies se han sombreado para que se aprecien en el microscopio, revistiéndolas de una capa muy delgada de óxido de cromo en polvo, lanzado en forma de un haz dirigido, formando un ángulo determinado con la superficie. El polvo de cromita cubre toda la superficie excepto detrás de donde existe un obstáculo, que se levanta sobre la superficie, el cual puede ser la propia capa, formando lo que se llama una sombra. Si el ángulo del haz sombreante se conoce, la longitud de cualquier sombra debe servir para calcular la altura del obstáculo que la produce. De esta forma, se ha interpretado el resultado para la capa colapsada de la **Figura II-23 (D)**, esto es, aquella que ya está plegada por haber rebasado la presión máxima de compresión, suponiendo que la película forma zonas de doble espesor y las moléculas del ácido graso se han colocado así encima de la película superficial monomolecular.

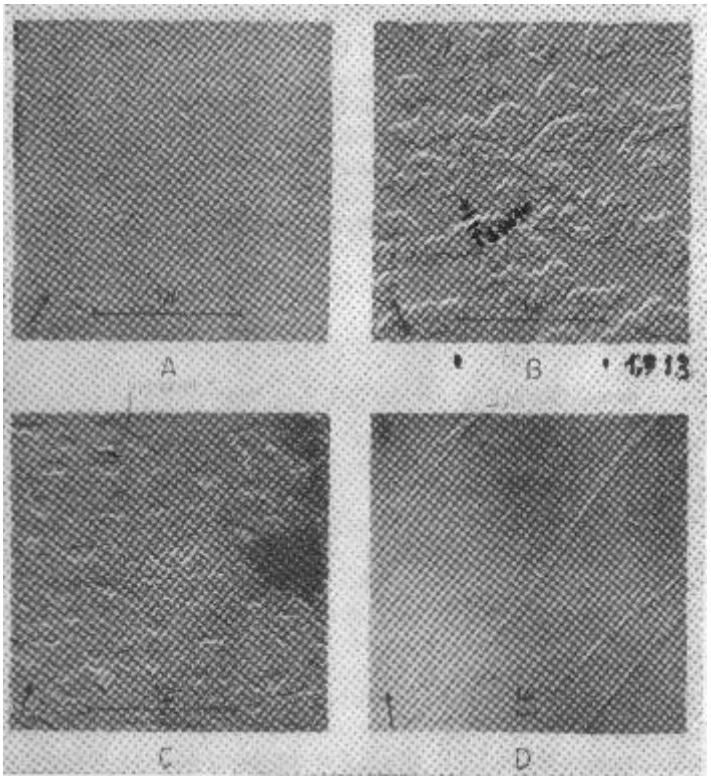


Fig. II-23. Microfotografías, con el microscopio electrónico, de capas monomoleculares de ácido n-hexatriacontanoico [CH_3-$(CH_2)_{24}$ COOH], Las flechas indican la dirección del haz sombreante de cromita en polvo, que ha sido proyectado formando un ángulo de 15º con la superficie. Las zonas iluminadas son sombras no cubiertas por la cromita. (1 μm = 10^{-6} m) (A) Superficie limpia en la que no existe película. (B) Película comprimida a 15 mN/m. (C) Película comprimida a 25 mN/m. (D) Después del colapso de la película.

El concepto de capa monomolecular tiene enorme importancia, aunque la transición a capas múltiples, cuando se estudia la adsorción de gases sobre sólidos, es mucho más fácil de detectar. También será definida, de forma análoga, el área superficial del adsorbente, si bien rara vez se podrá establecer este concepto con la precisión que es posible en los sistemas con capas monomoleculares líquidas. Parte de esta dificultad procede de la no homogeneidad de las superficies, que puede anticiparse como característico de los adsorbentes sólidos. Por último, la naturaleza de las fuerzas atractivas de un adsorbente sólido, que mantiene la capa superficial, es bastante más complicada que la de las fuerzas atractivas, esencialmente físicas, o de van der Waals, que actúan en la capa superficial sobre un líquido. Como es lógico, son todas estas nuevas circunstancias las que hacen que tenga especial interés el estudio de la naturaleza y las reacciones de los gases adsorbidos sobre sólidos.

El valor límite del área por una molécula a_1 puede considerarse como su propia sección; para una serie de clases de sustancias tensioactivas esta magnitud es, aproximadamente, la misma y no depende de la longitud de la cadena (este hecho confirma los razonamientos expuestos anteriormente acerca de la orientación vertical de las moléculas en una capa de adsorción tan densa). Ahora bien, la independencia de esta magnitud también de la naturaleza del grupo polar testimonia que la misma es determinada por la sección de la cadena carbonada.

24.-Ecuación de estado de capas de adsorción medianamente concentradas

Retornemos a la zona de concentraciones donde la adsorción no ha alcanzado todavía su valor límite, pero el área a_{molec} correspondiente a una molécula ya no es tan grande que la capa de adsorción se asemeje a un gas bidimensional perfecto. Se puede suponer que en este caso la disposición de los radicales hidrocarbonados en la superficie resulta (en promedio) en cierto sentido intermedia entre la horizontal, "extendida", y la vertical. En esta situación debe cobrar importancia el propio tamaño de la molécula, es decir, la repulsión mutua de las moléculas y, como se señalará más tarde, su atracción.

Si la atracción de las moléculas se manifiesta débilmente, entonces la variación de la presión bidimensional en función del área correspondiente a una molécula (véase la **Fig. II-11**) puede describirse por medio de la expresión propuesta por ***Volmer***:

$$\pi.(a_{molec} - a_1) = k_B T \qquad \text{(II-31)}$$

que es análoga a la ecuación de un gas perfecto con la corrección introducida para el volumen propio de las moléculas.

Con el fin de determinar la magnitud a_1 a partir de la relación, obtenida experimentalmente, entre la presión bidimensional y el área correspondiente a una molécula en la capa superficial, es conveniente presentar los datos experimentales en coordenadas $\pi.a_{molec}$ - π. En ausencia de fuerzas de atracción notables entre moléculas, los datos experimentales en estas coordenadas se sitúan sobre una recta **(Fig. II-24)** cuya pendiente proporciona el valor del área por molécula en una capa de adsorción densa, mientras que el punto de intersección con el eje de ordenadas corresponde a $k_BT = 4$ mN.m^{-1} nm^2.

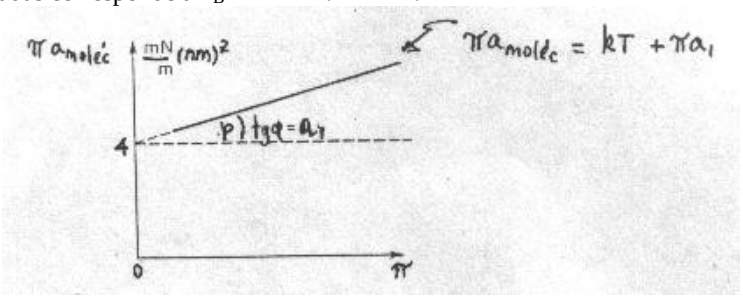


Figura II-24.-Isoterma $\pi a_{moléc}$-π tomando en consideración las fuerzas de repulsión.

Si se desconoce la masa molecular M de la sustancia que se investiga, no es posible, utilizando la masa de la muestra m, calcular el valor de la adsorción Γ en unidades mol/m^2 y, por lo tanto, tampoco de la magnitud a_{molec}. Entonces, en lugar del producto πa_{molec}, en el eje de abscisas se pone el producto de la presión bidimensional por el área macroscópica A entre barreras. En este caso, la ecuación (II-31) se escribirá en la forma

$$\pi A = a_1 \frac{m}{M} N_A \pi + \frac{m}{M} RT$$

o sea. los resultados de las mediciones deben disponerse en una recta en coordenadas πA - π **(Fig. II-25)**.

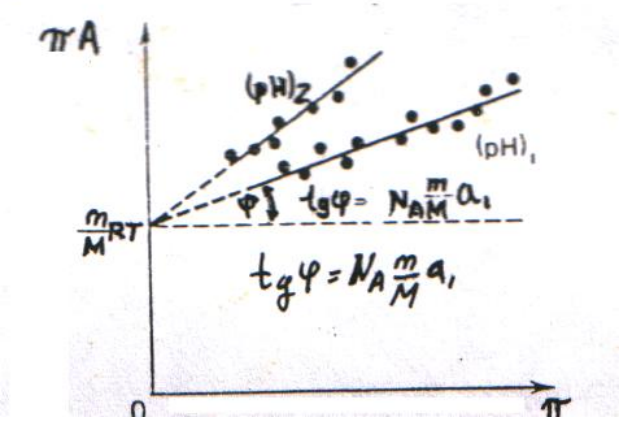


Figura II-25.- Esquema explicativo para la determinación de la masa molecular M y el área a_1 ocupada por una molécula basándose en la isoterma πA-π.

Por extrapolación de esta recta hasta el eje de ordenadas se obtiene la masa molecular M de la sustancia que se investiga, y, después, a partir de la pendiente de la recta se halla el área a_1 correspondiente a una molécula en una capa de adsorción densa.

Esta metodología de investigación se aplicó para determinar la masa molecular de las proteínas y de los ácidos nucleicos, así como para estudiar su estructura en la capa de adsorción; este método permite obtener datos valiosos acerca de la conformación de las moléculas en la capa superficial, por cuanto esta conformación determina Ia magnitud del área que las mismas ocupan en la película bidimensional. Para no introducir la corrección relacionada con la atracción recíproca de las moléculas en la capa de adsorción, estas mediciones se llevan a cabo en aquella región de valores de pH en la cual las moléculas están cargadas debido a la ionización.

La conformación de la proteína depende del pH del medio, puesto que el valor de pH determina la disociación de los grupos ionógenos y su hidratación. Cuando varía el pH, varía también la inclinación de las rectas $\pi.a_{molec}$ - π (véase la **Fig. II-25**), es decir, el valor de a_1.

Durante la compresión de las películas formadas por las proteínas globulares (por ejemplo, albúmina, globulina, hemoglobina, tripsina, etc.) hasta una presión de cerca de 20 mN/m, las isotermas de presión bidimensional son completamente reversibles. Para una compresión algo mayor de las películas, cuando el área por un grupo de aminoácido es de 0,17 nm^2, aproximadamente, la presión bidimensional crece de modo ostensible, y en las películas ocurren cambios irreversibles: éstas pueden adquirir una insolubilidad específica y propiedades mecánico-estructurales (reológicas) originales, relacionadas en muchos aspectos con la modificación de la conformación y de la estructura de las moléculas proteínicas. Una compresión más fuerte de las películas (hasta de 0,05 a 0,1 nm^2 por grupo) conduce a su colapso, o sea, a la formación de pliegues (y, posiblemente, también de capas polimoleculares) y al desprendimiento de la superficie.

Cabe señalar que muchas proteínas conservan en las capas monomoleculares (monocapas) sus propiedades enzimáticas y son capaces de actuar en reacciones específicas. Esta es la razón de que los métodos químico-coloidales expuestos de investigación de las películas de proteínas junto con otros, son valiosos para el estudio de distintas propiedades de las proteínas, abriendo el camino para descubrir el mecanismo de los procesos de intercambio en los límites de separación de las células y de las estructuras intracelulares. Precisamente en tales límites tiene lugar (en virtud de la actividad superficial) la concentración de las sustancias biológica y fisiológicamente activas que manifiestan aquí sus propiedades específicas importantes (por ejemplo, la actividad enzimática).

Para las sustancias macromoleculares que acusan propiedades tensioactivas es característica una pequeña velocidad de establecimiento del equilibrio entre la capa de adsorción y el volumen de la solución, es decir, una disminución paulatina del valor de la tensión superficial en el tiempo. La medición de la tensión superficial en función del tiempo de formación de la capa de adsorción valiéndose de métodos estáticos y semiestáticos de medida de σ (véase el capítulo I) permite obtener datos acerca de las leyes generales cinéticas de los fenómenos de adsorción.

25.-Estructura y propiedades de las capas de adsorción saturadas

Analicemos ahora el caso más general de comportamiento de las moléculas en la capa de adsorción teniendo en cuenta la existencia entre éstas tanto de fuerzas de repulsión (manifestación del tamaño propio de las moléculas), como de fuerzas de atracción intermolecular. Por cuanto la energía de la atracción intermolecular de las cadenas carbonadas crece con el aumento de su longitud, es evidente que los efectos más fuertes de la interacción molecular deben manifestarse para las sustancias tensioactivas de cadena larga prácticamente insolubles. En efecto, los conceptos principales acerca de la estructura y las propiedades de las capas de adsorción en las cuales es importante la atracción molecular de las cadenas carbonadas de las moléculas de sustancias tensioactivas, estos conceptos fueron desarrollados basándose en el estudio de las capas de adsorción con la ayuda de la balanza de Langmuir. Resulta que las capas de adsorción no sólo pueden alcanzar estados análogos a los conocidos para las fases en masa, sino que también manifiestan algunos otros que no tienen analogía en dichas fases. Actualmente, no existe una clasificación universalmente admitida que abarque todos los estados que se producen en las capas de adsorción densas, así como las ideas -fundamentadas con suficiente plenitud- acerca de su naturaleza. En la exposición siguiente se seguirá al libro de Adamson.

Adamson distingue los siguientes tipos de películas superficiales.

1. ***Películas G gaseosas*** que, de modo aproximado, siguen la ecuación del estado de gas bidimensional perfecto o de gas con moléculas de dimensiones finitas **(Fig. II-26)**.

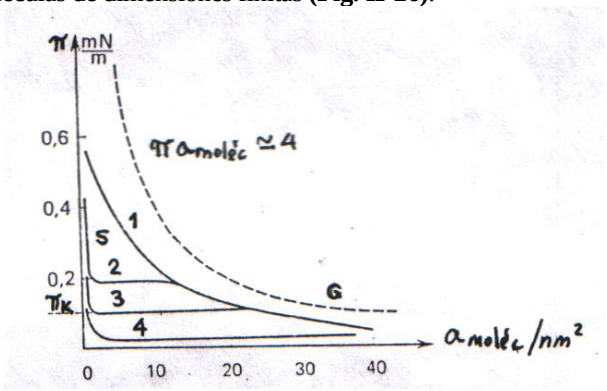


Figura II-26.- Isotermas de presión bidimensional π vs. $a_{moléc}$ para varios ácidos grasos: 1: láurico (C_{12}), 2: mirístico (C_{14}), 3: pentadecílico (C_{15}), 4: palmítico (C_{16}).

Tales películas se forman, por ejemplo, con los ácidos grasos para valores bajos de presión bidimensional o para temperaturas suficientemente altas. A veces, se destacan, además, las películas de vapor a temperaturas inferiores a los puntos de condensación de las capas de adsorción (véase más adelante).

2. *Películas L_2 de tipo líquido expandido*, para las cuales el área correspondiente a una molécula resulta, habitualmente, dentro del intervalo desde 40-50 hasta 22 $Å^2$ para un aumento de la presión bidimensional desde valores muy pequeños (décimas y centésimas de mN/m) hasta varios mN/m; en la **Fig. II-27** se representan las isotermas de presión bidimensional del ácido pentadecílico tomadas para diferentes temperaturas (se indican en las curvas, ºC). Muchas sustancias forman películas de tipo expandido líquido, en particular, ácidos con cadena no muy larga a presiones bidimensionales elevadas: la formación de películas de tipo expandido líquido es especialmente característica para sustancias con cadena ramificada. En las películas de este tipo el área por molécula es mucho mayor que el área de sección de la cadena carbonada. Simultáneamente, en las mismas las cadenas carbonadas, sin duda alguna, se encuentran en estado condensado, formando una película cuyo espesor es menor que la longitud de la cadena de las moléculas de sustancias tensioactivas y aumenta con el crecimiento de la presión bidimensional. La formación del estado de este tipo que, hablando en general, no tiene analogía en masa, puede relacionarse con la atracción mutua de las cadenas carbonadas con la simultánea repulsión moderada de los grupos polares.

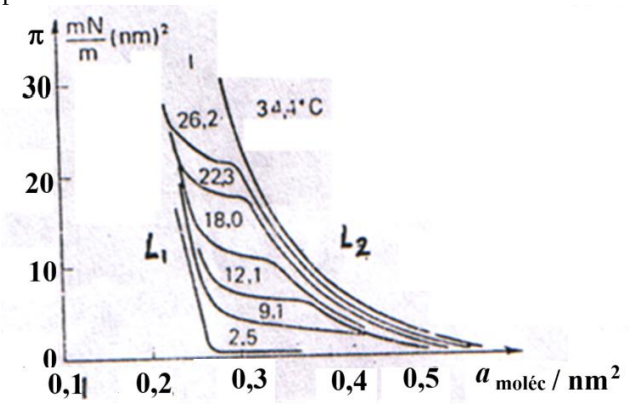


Figura II-27.-Isotermas de presión bidimensional π - $a_{moléc}$ de las monocapas de ácido pentadecílico para diferentes temperaturas en °C.

3. *Películas L_1 líquidas* para las cuales son características pequeñas compresibilidades (un ascenso brusco de las curvas π - a_{molec}); la extrapolación de dicha curva a presión bidimensional nula proporciona un valor de a_1 de cerca de 22 $Á^2$, lo que supera solamente un poco la sección de la cadena carbonada de la molécula de sustancia tensioactiva. Estas películas se forman a partir de las de tipo expandido líquido a altos valores de presión bidimensional; las sustancias como ácidos grasos superiores (comenzando desde el tridecílico) a temperaturas elevadas dan películas líquidas sin formar las de tipo expandido líquido. Las sustancias tensioactivas con el grupo polar de grandes dimensiones (por ejemplo, fenoles) dan películas líquidas en las cuales el área por molécula supera 0,22 nm^2, o sea, 22 A^2.

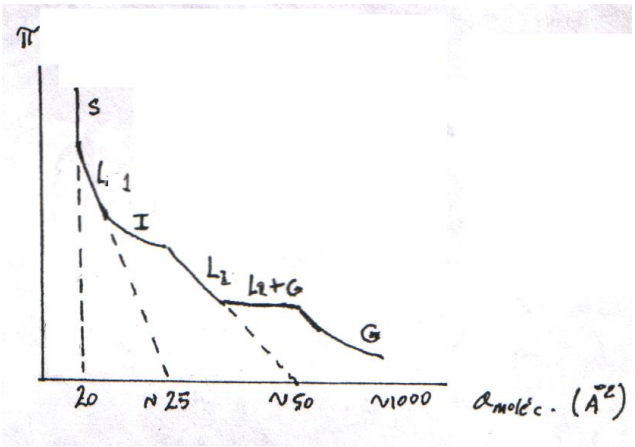


Figura 28: Isoterma compuesta que incluye un amplio conjunto de fenómenos de monocapa. La escala de la figura no es uniforme para que todos los fenómenos puedan ser incluidos en un solo conjunto de coordenadas.

Entre el estado líquido y líquido-expandido puede existir una zona de transición de compresibilidad relativamente alta que corresponde a las llamadas películas intermedias (la porción I de las curvas en la **Fig. II-27**): la naturaleza de este estado todavía no es del todo clara.

4. ***Películas sólidas o películas S*** cuya compresibilidad es aún más baja que la de las líquidas; para estas películas el valor límite del área por molécula durante la extrapolación a presión bidimensional nula es de 0,206 nm^2, o sea, 20.6 $Å^2$. Las diferencias más importantes entre las películas superficiales sólidas y las líquidas se ponen al descubierto al comparar sus propiedades reológicas: en las películas líquidas la fluencia tiene lugar ya a pequeñas tensiones de dislocación (véase el capítulo XI) y la velocidad de dislocación está relacionada linealmente con la tensión, mientras que las películas sólidas son capaces de soportar considerables tensiones de dislocación sin deformación residual y, después, se destruyen. Un ensayo cualitativo que permite distinguir películas de adsorción líquidas y sólidas es el método de soplado: la superficie del líquido que porta la capa de adsorción se cubre de polvo fino (habitualmente, de talco) y se proyecta sobre ésta, bajo un ángulo, un chorro de aire. En este caso, cuando se trata de capas superficiales líquidas, se nota el movimiento de las partíeulas, mientras que en las capas sólidas no ocurre tal cosa, pero a veces se observa el desprendimiento de grandes "témpanos" individuales que se mueven como un todo único. La Figura II-28 muestra el efecto de la totalidad de las fases sobre las isotermas π-a.

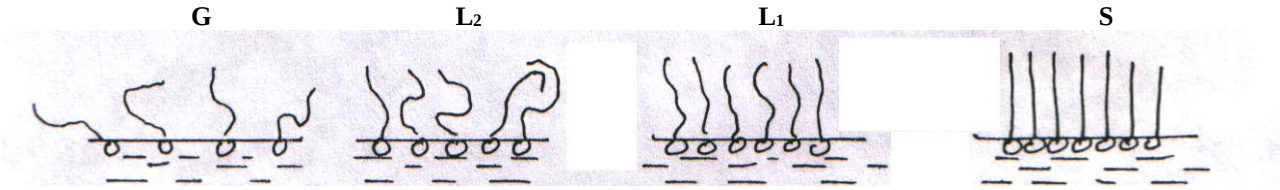


Figura II-29.- Ordenación de las moléculas en los distintos tipos de películas.

26.-Ecuación de van der Waals bidimensional

Ahora se analizarán más detalladamente las transiciones entre las películas de diferentes tipos y la influencia que ejercen sobre éstas la temperatura, la estructura de las moléculas de sustancias tensioactivas y la composición del medio. El paso directo desde las películas gaseosas (de vapor) hacia las películas condensadas sólidas y líquidas representa una transición de fase bidimensional de primer orden completamente análoga a la condensación tridimensional de los vapores. La disminución del área por molécula en la capa de adsorción en la región de películas de vapor conduce al aumento paulatino de la presión hasta la presión de condensación del vapor bidimensional saturado π_{cond} para el área por molécula a_{cond} (Véase la **Fig. II-26**). Después de ello la compresión de la película no es acompañada de incremento de la presión bidimensional: tiene lugar la condensación del vapor bidimensional en estado condensado bidimensional: de tipo expandido líquido, líquido o sólido, dependiendo de la naturaleza de las sustancias tensioactivas, la temperatura y, en una serie de casos, también de la composición de la solución subyacente (en particular, del valor de pH).

La forma de la isoterma de presión bidimensional en la zona de condensación de las moléculas de sustancias tensioactivas en la capa de adsorción, es decir, durante la transición desde las películas de vapor

hacia las condensadas **(véase** la **Fig. II-26)**, es completamente análoga a la isoterma de presión de un gas tridimensional real que se condensa, descrita por la ecuación de van der Waals:

$$(P + \frac{a_V}{V_m^2})(V_m - b_V) = RT$$

Siguiendo a Frumkin, también para la descripción de las propiedades de las capas de adsorción bidimensionales se puede aplicar una ecuación de la forma:

$$(\pi + \frac{a_s}{(a_{molec})^2})(a_{molec} - a_1) = k_B T \qquad \text{(II-32)}$$

donde la magnitud a_s, al igual que a_V, caracteriza la atracción mutua de las moléculas. La elevación de la temperatura conduce al aumento de la presión de condensación del vapor bidimensional saturado y al estrechamiento de la zona de condensación.

La magnitud a_1 que entra en la expresión (II-31) es el co-área, equivalente al covolumen tridimensional, tiene distinto valor dependiendo de la naturaleza del estado condensado. Para las películas de tipo expandido líquido formadas por derivados de los hidrocarburos alifáticos esta magnitud es habitualmente cerca de 0,5 nm^2 o sea, 50 $Å^2$. Si durante la condensación se forman películas líquidas, la magnitud a_1 es próxima a 22 $Å^2$, y para las películas sólidas su valor es de 20,6 $Å^2$ (para moléculas con cadena lineal).

El aumento de la longitud de la cadena de las moléculas de sustancias tensioactivas (es decir, la intensificación de la atracción entre éstas) actúa análogamente a la disminución de la temperatura: se observa la disminución de la presión de condensación π_{cond} de las películas de vapor y el ensanchamiento de la zona de existencia de estados bifásicos e intermedios (véase la **Fig. II-26**). La ionización de los grupos polares de las moléculas adsorbidas, por ejemplo, de los ácidos alcalinizando el agua sobre la cual está formada la película, por el contrario, intensifica la repulsión de los grupos polares y provoca el ensanchamiento de la región del estado gaseoso. Con frecuencia, resultan expandidas las películas formadas por compuestos no saturados (ácido oleico) y por compuestos con varios grupos polares diferentes en la cadena. Por el contrario, las moléculas de triglicéridos forman películas condensadas no expandidas en las cuales el área por molécula (66 A^2) es igual al triple del área por molécula de sustancia tensioactiva con una única cadena alifática.

27.-Atracción de las cadenas hidrocarbonadas

Para seguir mejor la influencia que la atracción de las cadenas hidrocarbonadas ejerce en la marcha de las curvas de dependencia $\pi.a_{molec}$ - π se representa la isoterma de presión bidimensional (II-32) en la siguiente forma:

$$\pi.a_{molec} = k_B T - \frac{a_s}{a_{molec}} + (\pi + \frac{a_s}{(a_{molec})^2})a_1$$

A presiones bidimensionales no muy altas y consecuentemente, para áreas no muy pequeñas por molécula en la capa de adsorción, la desviación del producto $\pi.a_{molec}$ con respecto al valor de k_BT se debe, fundamentalmente, al sumando negativo $-a_s/a_{molec}$ que define la atracción: la curva $\pi.a_{molec}$ - π se desvía hacia abajo del valor de k_BT = 4 **(Fig. II-30**). Para películas sometidas a una compresión más fuerte (valores más altos de π), cuando los valores de a_{molec} se aproximan a a_1, el último sumando positivo que corresponde a la "repulsión" puede llegar a ser lo suficientemente grande como para hacer al producto $\pi.a_{molec}$ superior a k_BT (véase la **fig. II-30)**.

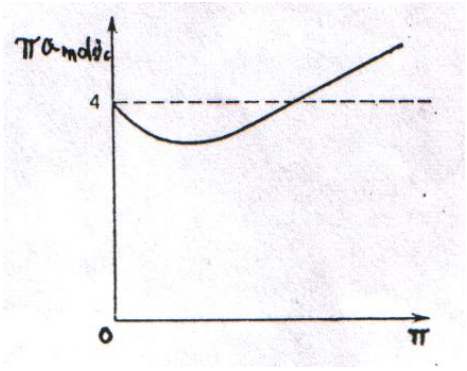


Figura II-30.- Isotermas $\pi a_{\text{moléc}}$ - π cuando se tiene atracción y repulsión de las moléculas en la capa de adsorción.

28.-Tensioactivos solubles

Todo lo expuesto anteriormente se refiere a las sustancias tensoactivas insolubles. Como ya se ha señalado, las sustancias tensioactivas solubles (con un grupo polar no fuerte) contienen una cadena carbonada de pequeña longitud, razón por la cual las interacciones moleculares de las cadenas son generalmente para estas sustancias de menor importancia. Sin embargo, con fines sinópticos, se analizará cómo puede variar el aspecto de las isotermas de adsorción y de la tensión superficial de tales sustancias tensioactivas durante la condensación bidimensional de las moléculas en la capa de adsorción.

De acuerdo con la ecuación de Gibbs, a presión bidimensional constante en el proceso de condensación, siendo variable el valor de la adsorción, corresponde un valor constante del potencial químico de la sustancia, análogamente a como durante la condensación en volumen el potencial químico no depende de la relación de las cantidades de líquido y de vapor. Por consiguiente, para las sustancias tensoactivas solubles susceptibles de condensarse en la capa superficial, el proceso de condensación superficial debe llevarse a cabo con cierto valor constante de la concentración en volumen c_{cond}, es decir, la condensación se manifiesta en la variación en escalón de la adsorción desde cierta magnitud $\Gamma_{cond} = 1/a_{cond}.N_A$ hasta un valor aproximadamente igual a la adsorción límite Γ_{max}. En este caso, el tipo de dependencia de la adsorción con respecto a la concentración está representado en la **Fig. II-31** por medio de las curvas quebradas 3 y 4.

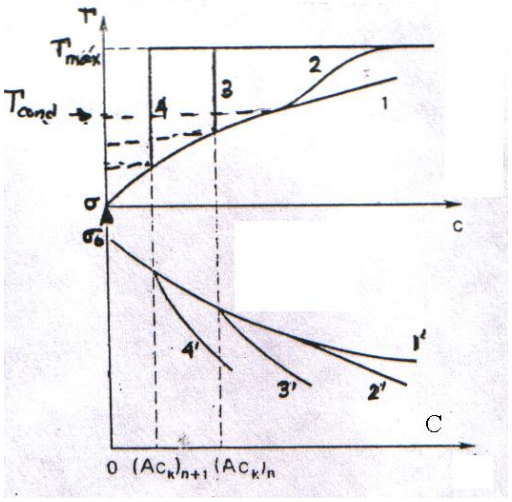


Figura II-31.- Isotermas de adsorción Γ - c y de tensión superficial σ - c para sustancias tensioactivas solubles cuando se forman películas gaseosas (curvas 1 y 1') , de tipo líquido expandido (2 y 2') y condensadas (3, 3', 4, 4').

La magnitud $A.c_{cond}$ (concentración relativa o adimensional de saturación del vapor bidimensional) crece con el aumento de la temperatura y con la disminución de la longitud de la cadena de las moléculas de las sustancias tensioactivas. Durante la formación de capas de adsorción de tipo expandido líquido se observa una dependencia más aplanada de Γ con c **(Fig. II-31 curva 2)**.

De un modo menos notable la condensación bidimensional de las sustancias tensioactivas solubles influye en la isoterma de tensión superficial: de acuerdo con la ecuación de Gibbs, el salto de adsorción a concentración constante c_{cond} debe corresponder al salto de la derivada $d\sigma/dc$, es decir, la quebradura de la curva

σ vs. c (véase la **Fig. II-31)**. Durante la formación de las películas de tipo expandido líquido, cuando el incremento de la adsorción se efectúa paulatinamente, en la curva de dependencia de σ con c en lugar de la quebradura aparece una inflexión (curva 2'). Tales fenómenos se ponen de manifiesto para los ácidos carboxílicos con una cadena relativamente larga, pero que conservan todavía una solubilidad apreciable en agua, en particular, para el ácido láurico (dodecanoico).

El ácido dodecanoico tiene una solubilidad lo suficientemente alta como para poder realizar las mediciones de la variación de la tensión superficial con la concentración de la solución; al mismo tiempo, su solubilidad y, lo que es lo principal, la velocidad de disolución son lo suficientemente bajas como para poder estudiar (con un trabajo rápido) las propiedades de las capas de adsorción que dicho ácido forma, valiéndose de la balanza de Langmuir. Esta circunstancia permitió a Frumkin realizar una comparación completa de la marcha de las curvas $\pi.a_{molec}$ - π para una misma sustancia, basándose en los datos obtenidos por ambos métodos, referentes a las sustancias solubles e insolubles. Como demuestran las curvas experimentales representadas en la **Fig. II-32**, los dos métodos proporcionan resultados bien coincidentes que concuerdan con los resultados de estudio de otros ácidos efectuado por estos dos métodos: para los ácidos que contienen más de 12 átomos de carbono, el método de Langmuir, y para los homólogos de cadena corta, utilizando la dependencia de σ con c.

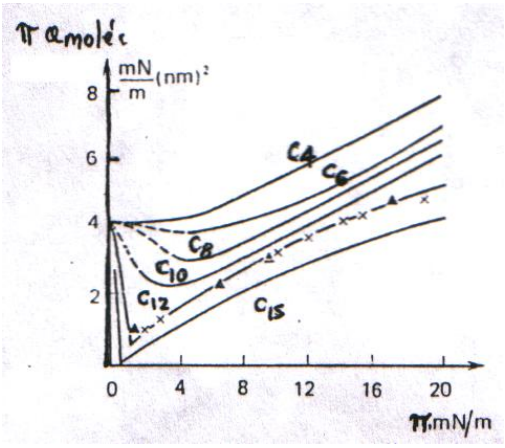


Figura II-32.- Isotermas πa_{molec} - π para capas de adsorción de la serie de los ácidos grasos, obtenidas por mediciones de la presión bidimensional por el método de Langmuir (para C_{12} y C_{15}) y de mediciones de tensión superficial (para C_4 a C_{12}).

La buena concordancia de estas dos series de curvas puede considerarse como una demostración convincente del hecho de que las propiedades de las capas de adsorción de las sustancias tensioactivas solubles e insolubles son muy próximas y no están relacionadas directamente con la solubilidad de las moléculas de estas sustancias en el líquido subyacente.

29.-Reologia superficial

A semejanza de las fases condensadas en masa (tridimensionales) las capas de adsorción poseen determinadas propiedades mecánicas que corresponden a su estado de fase. Para el estudio de las propiedades mecánicas de las capas de adsorción puede utilizarse la metodología de suspensión de torsión **(Fig. II-33)**. Sobre la superficie del agua cubierta de una capa de adsorción se coloca un disco suspendido de un fino hilo elástico. El disco se dispone en el centro de una cubeta cilíndrica, o bien está cercado por un anillo, dejando un huelgo constante entre el disco y el anillo. Girando el limbo al que viene fijado el extremo superior del hilo (o girando la cubeta) se crea un esfuerzo prefijado en el borde del disco. El curso de la deformación que se descubre, en este caso, en la capa de adsorción, en el huelgo entre el anillo y el disco, se mide, por ejemplo, en una escala a la cual cae el punto luminoso proveniente del espejo fijado en el disco. También se puede hacer uso de otro régimen: hacer girar, con una velocidad constante prefijada, la cubeta (el anillo exterior) y por el ángulo de torsión del hilo medir el esfuerzo de dislocación que se engendra en la periferia del disco (véase el capítulo XI).

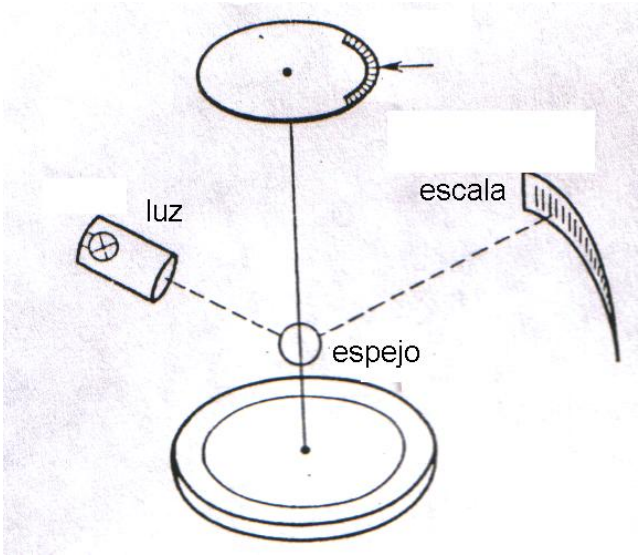


Figura II-33.- Esquema del aparato para estudiar las propiedades mecánicas de las capas de adsorción.

Las investigaciones de las propiedades mecánicas de las capas de adsorción formadas por las moléculas de sustancias tensioactivas de diferente naturaleza demostraron que las capas de adsorción condensadas, en efecto, pueden encontrarse tanto en estado sólido, como en líquido. Las capas de adsorción sólidas (**Fig. II-34, curva 1**) no revelan deformaciones irreversibles hasta llegar a determinadas cargas límite τ_{sc}, después de lo cual tiene lugar su destrucción.

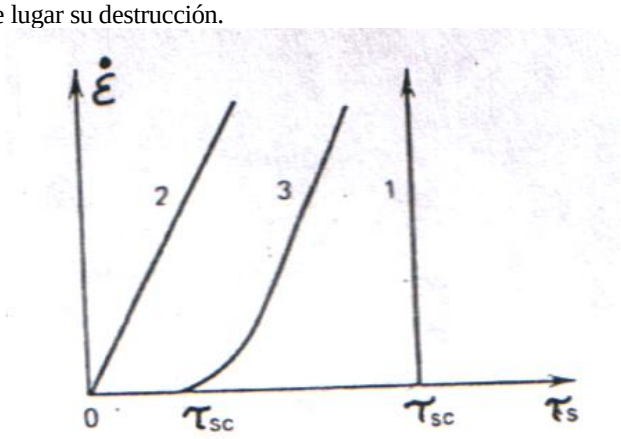


Figura II-34.- Dependencia de $\dot{\varepsilon}$ con τ para el comportamiento mecánico diferente de las capas de adsorción.

Cuando las capas de adsorción se encuentran en estado fluido, la dislocación ocurre para cualquier carga pequeña **(Fig. II-34, curva 2)**; la velocidad de dislocación $\dot{\varepsilon}$ es proporcional al esfuerzo que actúa τ_s (al ángulo de torsión del hilo). Ello permite evaluar la viscosidad superficial de la capa de adsorción que depende fuertemente de la naturaleza de la sustancia tensioactiva. Las capas de adsorción pueden acusar un comportamiento reológico más complicado (véase el capítulo XI), de carácter intermedio entre el líquido y el sólido **(**véase la **Fig. II-34, curva 3)**.

Las propiedades reológicas de las capas de adsorción de sustancias tensioactivas macromoleculares tienen gran importancia en el aseguramiento de la estabilidad de los sistemas dispersos estabilizados por medio de tales capas. (capítulos VIII-X).

30. Clasificación de las sustancias tensioactivas y el conjunto moderno de sustancias tensioactivas sintéticas

La capacidad de las sustancias tensioactivas de modificar radicalmente sus propiedades durante la adsorción en la interfase, influyendo con ello en muchas propiedades importantes de los sistemas dispersos, se utiliza ampliamente en las más diversas ramas de la técnica y en numerosos procesos tecnológicos. En este caso, el influjo ejercido por las sustancias tensioactivas puede ser muy diferente de acuerdo con la naturaleza química y la estructura de las fases colindantes y de las moléculas de dichas sustancias, así como dependiendo

de las condiciones de su aplicación. Según Rebínder se pueden destacar cuatro grupos de sustancias tensioactivas, guiándose por el mecanismo fisicoquímico de su acción sobre la interfase y el sistema disperso en su totalidad. Se proporciona una sucinta característica preliminar a estos grupos fundamentales; una explicación más detallada de estos mecanismos se expondrá en los correspondientes párrafos de los capítulos posteriores de este curso.

I. ***Sustancias tensioactivas tan sólo (o preferentemente) en la interfase agua-aire.*** A éstas pertenecen, por ejemplo, los homólogos medios y superiores de los alcoholes y ácidos alifáticos, como asimismo distintas sustancias naturales más complejas. Las sustancias tensioactivas de este grupo son humectantes de acción moderada, mediante la disminución de la tensión superficial del agua en el límite con el aire (véase el capítulo lII); también se pueden utilizar como agentes espumígenos, particularmente, para la formación de espumas poco estables (en la flotación). Algunas sustancias intensamente tensioactivas de este grupo (alcoholes octílico, isoamílico, etc.) se emplean también como extintores de espuma (véase el capítulo X).

II. ***Sustancias diversas por su naturaleza y tensioactivas en diferentes superficies de separación de las fases condensadas (sólido-líquido, líquido-líquido).*** Las sustancias tensioactivas de este grupo, en condiciones de una fuerte disminución de σ en el límite interfasial, contribuyen al desarrollo de nuevas interfases en los procesos de destrucción, dispersión y elaboración de los sólidos (véanse los capítulos IV y XI) y en los de emulsificación de los líquidos. Tales sustancias tensioactivas pueden unificarse por su acción bajo el nombre común de agentes dispersantes. Las sustancias pertenecientes a este grupo de sustancias tensioactivas permiten también gobernar la humectación selectiva (véase el capítulo III).

Para las moléculas de sustancias tensioactivas de estos dos grupos es característica la ausencia de la capacidad de formar estructuras espaciales semejantes a los geles tanto en el interior de las fases, como en su superficie de separación.

III. ***Sustancias tensioactivas que poseen la capacidad de formar estructuras semejantes a los geles*** (es decir, en cierta medida, semejantes a sólidos, véase el capítulo IX) en las capas de adsorción y en el volumen de las fases. Siendo así, en algunos casos, las sustancias tensioactivas pertenecientes a este grupo pueden también carecer de alta actividad superficial. La mayoría de las sustancias tensioactivas de este grupo son macromoleculares, naturales o sintéticas, preferentemente de estructura compleja y con un número grande de grupos polares (proteínas, glucósidos, derivados de la celulosa, alcohol polivinílico, etc.). Estas sustancias se emplean como estabilizadores con alto grado de eficacia de los sistemas dispersos moderadamente concentrados de distinta naturaleza: espumas, emulsiones, suspensiones. Las sustancias tensioactivas de este grupo pueden intervenir como plastificantes de las dispersiones altamente concentradas (pastas). El mecanismo de acción de estas sustancias se analiza en los capítulos IX--XI.

IV. ***Sustancias tensioactivas que poseen acción detergente***. Estas aúnan las funciones de los tres grupos anteriores de sustancias tensioactivas y, además, son capaces de agruparse para formar espontáneamente en el seno de la fase líquida partículas coloidales termodinámicamente estables (formación de micelas en las disoluciones de sustancias tensioactivas véase el capítulo VIII) y de incluir partículas hidroinsolubles en los núcleos de las micelas (solubilización; véase *ibid.*). Aquí entran diferentes sustancias tensioactivas aniónicas, catiónicas y no iónicas entre las mencionadas posteriormente en este párrafo. Se las suele denominar ***"Surfactantes"***, castellanización de "*surfactants*", que es una apócope del inglés "*surface active agents*".

5.-*Por su estructura química* las sustancias tensioactivas pueden dividirse en dos grandes clases. Por una parte, están las sustancias tensioactivas orgánicas con moléculas difílicas o anfifílicas o anfipáticas, que son universalmente tensioactivas en la mayoría de los límites interfaciales (como es natural, por debajo del punto de su descomposición), pero que aseguran, de ordinario, tan sólo una disminución relativamente pequeña de σ (en 30 a 40 mJ/m^2). Por otra parte están las más diversas sustancias, en primer término, inorgánicas, que acusan una actividad superficial selectiva, pero, con frecuencia, muy alta con respecto a una dada superficie concreta de separación, o sea, se trata de sustancias capaces de originar aquí una disminución sumamente brusca de σ (metales fácilmente fusibles con respecto a determinados metales con punto de fusión más alto, el agua con respecto a una serie de sales, etc.).

Un lugar especial lo ocupan las sustancias tensioactivas organosilícicas y otras organometálicas que poseen elevada estabilidad térmica y otras propiedades que dan la posibilidad de utilizarlas en condiciones extremas (temperaturas y presiones altas, medios agresivos). Un lugar importante en el conjunto moderno de las sustancias tensioactivas lo comienzan a ocupar los compuestos con radicales fluorados (incluyendo los

perfluorados) aptos para una disminución más fuerte de σ que las sustancias tensioactivas ordinarias con radicales hidrocarbonados hidrófobos.

Se sobreentiende que la clasificación de las sustancias tensioactivas puede abordarse desde diferentes puntos de vista, y su subdivisión en cuatro grupos, que se acaba de exponer, basándose en su mecanismo de acción, no es exhaustiva. Cabe señalar que tal división está formulada, en principio, para las sustancias tensioactivas ordinarias; al mismo tiempo, puede extenderse, en cierto grado, también a otras sustancias, en particular, esto se refiere a los representantes del grupo II, los agentes dispersantes (véase el capítulo XI).

31.-Producción y aplicación de los anfifilos

La producción de las sustancias tensioactivas (entre las cuales el papel primordial pertenece a las que forman micelas) es, en la actualidad una rama de industria química en rápido desarrollo. En el período de 1965 a 1979 la producción mundial de sustancias tensioactivas más que se duplicó superando los 6 millones de toneladas anualmente; el incremento anual es ahora cerca de 10 %. También es bastante amplio el surtido de estas sustancias que incluye hasta medio millar de nombres comerciales. Según los datos estadísticos, las sustancias tensioactivas se utilizan en unas cien ramas de producción, encontrando de 3500 a 4000 aplicaciones diferentes. En los países altamente desarrollados (EE.UU., Alemania, Japón) la parte perteneciente a las sustancias tensioactivas empleadas en la industria constituye de 50 a 60 %, aumentando incesantemente; en los Estados Unidos el efecto económico anual por el empleo de las sustancias tensoactivas llega a 4 mil millones de dólares.

Entre los principales consumidores de sustancias tensioactivas un papel importante pertenece, en particular, a las industrias minera y transformadora (en la extracción del petróleo, el enriquecimiento por flotación, etc.), a la de elaboración de los metales y al transporte (lubricantes y líquidos lubricantes y refrigerantes), a la industria textil (las llamadas "sustancias textiles auxiliares", es decir, sustancias tensioactivas utilizadas prácticamente en todas las etapas de producción de las telas), a la industria de la construcción (aditivos de alta eficacia para hormigón de cemento, hormigón asfáltico, etc.), a la industria de materiales polímeros y recubrimientos de pinturas y barnices (aditivos. plastificantes, activadores de los rellenos), a la industria alimentaria y médica, a la perfumería, a las artes gráficas, a la extinción de incendios (obtención de espumas estables ricas) y a muchas otras ramas. Está claro que como una de las principales orientaciones queda la utilización de las sustancias tensioactivas en los detergentes sintéticos tanto de uso doméstico, como técnico.

32.-Composición química y biodegradabilidad

Actualmente, existen las siguientes clases principales de sustancias tensioactivas orgánicas sintéticas: alquilbenceno-sulfonatos, alquilsulfatos (constituyen la base de los detergentes sintéticos), olefinsulfonatos, sustancias tensioactivas oxietiladas, copolímeros en bloques y bases de amonio cuaternario.

Las características fundamentales que determinan la escala de producción de los diversos surfactantes, además de sus propiedades fisicoquímicas, son su precio, la existencia de las fuentes de materia prima y falta do nocividad ecológica la cual se caracteriza, en primer lugar, por la capacidad *de descomposición biológica (biodegradabilidad),* o sea, el tiempo en que la concentración de las sustancias tensioactivas disminuye un número determinado de veces. Actualmente ha adquirido gran actualidad el problema de la síntesis de sustancias tensioactivas biodegradables, en particular, debido a que al concentrarse en las capas de adsorción en la superficie de los depósitos de agua las sustancias tensioactivas cambian el hábitat de diferentes organismos, o por ejemplo, a causa de la variación de los procesos de intercambio de oxígeno; un considerable peligro ecológico lo representa la formación de espuma estable durante la adsorción de las sustancias tensioactivas en la superficie del agua, en los filtros de depuración, etc. Una imagen del posible impacto ecológico de la producción mundial anual es que, siendo la masa molar media de las sustancias tensioactivas aproximadamente igual a 200, 6 millones de toneladas distribuidas uniformemente por la superficie del globo terráqueo, lo cubrirían con una capa de diez moléculas de espesor.

Se ha notado que la mayor velocidad de descomposición biológica la poseen las sustancias tensioactivas con cadena carbonada lineal, mientras que las sustancias tensioactivas con radicales aromáticos y ramificados alifáticos, en particular, con átomos de carbono cuaternarios, se someten mal a la acción de los microorganismos. Por esta razón, la utilización de materia prima parafínica para la síntesis de las sustancias tensioactivas con cadena lineal representa un importante aspecto ecológico de la producción y la aplicación de estas sustancias.

33-**Estructura química**

Por su naturaleza química las sustancias tensioactivas orgánicas anfifílicas se dividen en aniónicas, catiónicas, no iónicas y en anfolitos o zwitterionicos. Entre las sustancias tensioactivas producidas en el mundo la posición dominante la ocupan las aniónicas que son las más baratas y lo suficientemente universales; la parte que les corresponde es no menos del 60 % de la producción mundial; las sustancias tensioactivas no iónicas constituyen hasta el 30 %: las catiónicas, cerca del 10 %; y los anfolitos tensioactivos sintéticos es tan sólo fracciones del uno por ciento del total.

I. ***Sustancias tensioactivas aniónicas.*** Son compuestos orgánicos que por disociación en agua, forman un anión con el radical hidrocarbonado grande que es el portador de la actividad superficial; en este caso el catión no es tensioactivo en la interfase agua - aire. Entre las sustancias tensioactivas aniónicas se cuentan los siguientes compuestos.

A. *Sales de ácidos carboxílicos (jabones*) de fórmula general R-COO-Me^+, .donde R es el radical orgánico G_9 - C_{20}, y Me^+ corresponde a Na^+ (en los jabones sólidos), K^+ (en los jabones líquidos) o NH_4^+. Tales sustancias tensioactivas se distinguen por una tecnología bastante sencilla de obtención (por consiguiente, un precio relativamente bajo) y, lo que es de suma importancia, por la completa biodegradabilidad. Sin embargo, los jabones a base de ácidos carboxílicos poseen buena acción detergente solamente en un medio alcalino; en cambio, en un medio ácido (debido a la formación de ácidos grasos poco solubles), así como en agua dura (a causa de la formación de sales cálcicas y magnésicas insolubles) el poder detergente de estas sustancias tensioactivas es bajo. Las sales cálcicas, magnésicas y alumínicas de ácidos grasos, insolubles en agua, pero sí solubles en hidrocarburos, se utilizan como componentes de materias lubricantes en las cuales el medio de dispersión es aceite.

Durante un largo período de tiempo, la materia prima principal para su obtención fueron grasas naturales: ésteres de glicerina y de diferentes ácidos grasos, por cuya saponificación, precisamente, se obtenían los jabones de ácidos carboxílicos. La necesidad de consumo enorme de la valiosa materia prima alimenticia requirió el fomento de la producción de ácidos grasos sintéticos. Actualmente, los ácidos grasos sintéticos de estructura normal que contienen de 10 a 20 átomos de carbono en la molécula se obtienen por una serie de métodos y se emplean ampliamente en la producción de sustancias tensioactivas.

En la naturaleza cumplen una función importante los diferentes derivados de ácidos orgánicos más complejos, por ejemplo, de los ácidos cólicos que entran en la composición de la bilis, de los ácidos húmicos del suelo, etc.

B. *Alquilarilsulfonatos* (con mayor frecuencia, alquil-bencenosulfonatos), o sea, sales de ácidos sulfónicos aromáticos de fórmula general R-Ar-$SO_3^-Me^+$, donde Ar representa un radical arilo, *i.e.*, un anillo bencénico, son los más baratos y fácilmente accesibles entre las sustancias tensioactivas sintéticas.

Constituyen cerca del 70 % de todas las sustancias tensioactivas aniónicas que se producen (más de 100 denominaciones). La presencia en su molécula del anión de ácido fuerte asegura la disociación y consecuentemente también una buena acción detergente de tales sustancias tanto en el medio alcalino, como en el ácido, así como en el agua dura.

Habitualmente, los alquilbencenosulfonatos se obtienen por alquilación del benceno con cloroalcanos u olefinas con la subsiguiente sulfonación y neutralización. Antes de 1964, la materia prima alifática principal fue el llamado tetrámero del propileno, la mezcla de olefinas isómeras C_{10} - C_{15} que comprende muchos compuestos de cadena ramificada. El tetrapropilenbenceno-sulfonato de sodio obtenido a partir de esta materia prima, que se producía en Alemania ya durante la primera guerra mundial, debido a su extremadamente mala biodegradabilidad **(Fig. II-35, curva 1)**, en la actualidad está prohibido a la aplicación en la mayoría de los países desarrollados del mundo, y su producción. en la práctica, se ha suspendido.

En relación con ello, cobró desarrollo la producción de alquilbencenosulfonatos con estructura lineal del radical alquilo, que son biodegradables (**Figura II-35, curva 2)**. En este caso, la materia prima para la alquilación del benceno son las parafinas normales que se extraen, en particular, a partir de las fracciones de petróleo con bajo punto de ebullición (fracciones de queroseno).

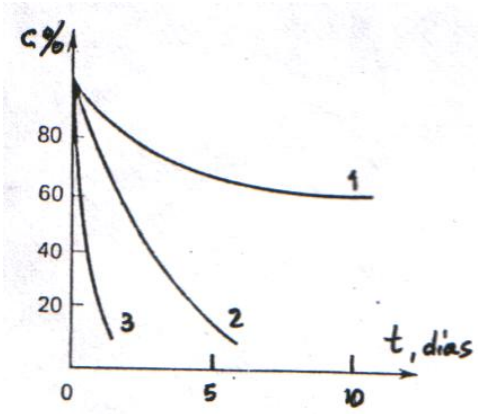
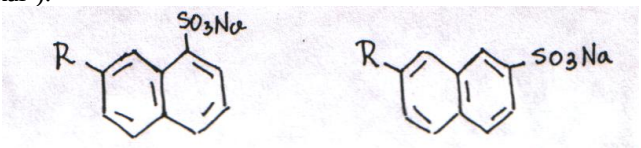


Figura II-35.-Cinética de biodegradación de las sustancias tensioactivas. 1: tetrapropilénbencenosulfonato de sodio, 2: alquilbencenosulfonato de sodio lineal, 3: alquilsulfatos lineales.

A este grupo de sustancias tensioactivas pertenecen también los propil y butilnaftalenosulfonatos de sodio (los llamados "nekal"):



C. Alquilsulfatos, o sea, sales de ésteres del ácido sulfúrico; su fórmula general es $R\text{-}O\text{-}SO_3^-Me^+$ (generalmente, R corresponde a C_{10} - C_{18}). Las sustancias tensioactivas de este grupo tienen muy buenas perspectivas desde el punto de vista ecológico (véase la **Fig. II-35, la curva 3**), pero resultan más caras que los alquilarilsulfonatos. Estos compuestos pueden obtenerse tanto a partir de alcoholes alifáticos (grasos) superiores por medio de sulfoesterificación con la subsiguiente neutralización, como a partir de olefinas de cadena larga mediante la unión directa del ácido sulfúrico por el doble enlace y la subsiguiente neutralización.

D. Los alquilsulfonatos, $R\text{-}SO_3^-Me^+$ (comúnmente, R corresponde a C_{10}-C_{20}), es un grupo prometedor de sustancias tensioactivas que poseen buena acción detergente en diferentes pH y en agua dura, presentando, además, una buena capacidad de descomposición biológica. Se obtienen por sulfocloración o sulfooxidación de las parafinas superiores con la subsiguiente neutralización. Entre las sustancias tensioactivas aniónicas que poseen buenas perspectivas se deben nombrar también los olefinsufonatos.

Pertenecen también a las sustancias tensioactivas aniónicas aquellas cuyas moléculas contienen otros tipos de grupos aniónicos: fosfatos, fosfonatos, sales de ésteres parciales de ácido fosfórico; diferentes sales de ácidos tiosulfónicos; xantogenatos; tiofosfatos, etc.

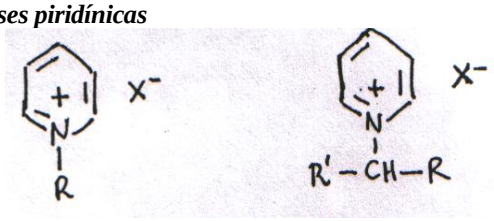
Las sustancias tensioactivas aniónicas se utilizan como humectantes, emulsificadores, componentes principales de los detergentes y como agentes espumígenos; entre las sustancias tensioactivas son los principales formadores de micelas (véase el capítulo VIII) con el máximo volumen de producción y variedad. Las sustancias tensioactivas aniónicas manifiestan sus propiedades de modo más activo en los medios alcalinos, aunque también pueden utilizarse en medios ácidos, por ejemplo, al tratar los metales con ácidos para quitar la película de óxido.

II. Las sustancias tensioactivas catiónicas se disocian en agua con la formación de un catión orgánico portador de la actividad superficial. A estas sustancias pertenecen las aminas alifáticas y aromáticas (primarias, secundarias y terciarias) y sus sales, las bases amónicas tetrasustituidas, los derivados de la piridina, etc.

Las ***aminas grasas*** pueden obtenerse a partir de haluros de alquilo como resultado de la reacción con amoníaco (o con aminas inferiores), a partir de ácidos grasos o de sus derivados: amidas y sales de amonio, así como por amonólisis de alcoholes grasos (alifáticos). Las aminas se disocian y acusan actividad superficial preferentemente en medios ácidos; los homólogos superiores, por ejemplo, la octodecilamina, son insolubles en agua, pero se presentan como sustancias tensioactivas solubles en aceites.

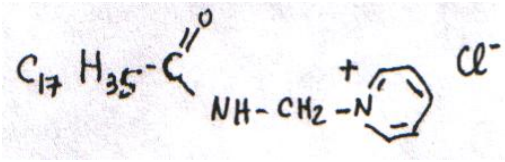
Las ***sales de bases amónicas cuaternarias*** $[R\text{-}N(R')_3]^+X^-$ (donde R corresponde a C_{12} - G_{18}; R' a CH_3, C_2H_5, y X^- corresponde a Cl^- y Br^-) se obtienen por reacción de las aminas superiores de la serie alifática con los haluros de alquilo, así como de los haluros de alquilo de cadena larga con las aminas terciarias inferiores.

Las ***sales de las bases piridínicas***



se obtienen por interacción de la piridina con haluros de alquilo. Las sales de las bases amónicas tetrasustituidas y piridínicas son solubles tanto en medios ácidos, como en los alcalinos. Cuando la longitud del radical hidrocarbonado es de C_{12} a C_{18}, éstas pueden poseer alta acción bactericida.

La aplicación de las sustancias tensioactivas catiónicas en los detergentes sintéticos está por ahora limitada, debido a su costo relativamente alto; estas sustancias se utilizan como inhibidores de la corrosión, reactivos de flotación y medios bactericidas, desinfectantes y fungicidas. Las sales de las bases piridínicas se emplean en la industria textil como fijadores en tintorería, así como para el acabado de las telas recién fabricadas. Así, por ejemplo, durante el tratamiento de las telas para impartirles la capacidad de no mojarse por el agua se utiliza "zelán":



que se descompone durante el tratamiento térmico dando lugar a la formación de compuestos hidrófobos insolubles en agua.

III. Las sustancias tensioactivas anfóteras (anfólitos, zwitteriónicos) son compuestos cuyas moléculas contienen ambos tipos de grupos: el ácido (las más de las veces, carboxílico) y el básico (habitualmente, un grupo amino con distintos grados de sustitución). Dependiendo del pH del medio estas sustancias acusan las propiedades tanto de sustancias tensioactivas catiónicas (para pH < 4), como de aniónicas (para pH de 9 a 12). Con un pH de 4 a 9 pueden comportarse como compuestos no iónicos (véase más adelante). A este tipo de sustancias tensioactivas pertenecen muchas sustancias naturales, incluyendo todos los aminoácidos y las proteínas. Como ejemplo de sustancias análogas sintéticas están los alquilaminoácidos: ácido cetilaminoacético $C_{16}H_{33}MHCH_2COOH$ y otros. La producción de tales sustancias es bastante complicada y costosa, y por ahora no han llegado a obtener una amplia difusión como sustancias tensioactivas.

IV. ***Las sustancias tensioactivas no iónicas*** son compuestos solubles tanto en medio ácido, como en alcalino, que no se disocian en agua. Por regla general, son productos de adición del óxido de etileno a sustancias con radicales hidrocarbonados, a saber:

alcoholes grasos primarios y secundarios oxietilados

$$R\text{-}O(CH_2CH_2O)_nH \qquad \begin{array}{l} R \\ \ \backslash \\ \ CHO(CH_2CH_2O)_nH \\ \ / \\ R' \end{array}$$

éteres de polietilénglicol de ácidos grasos

$$R\text{-}COO(CH_2CH_2O)_nH$$

alquilfenoles oxietilados

$$R\text{-}C_6H_4\text{-}O(CH_2CH_2O)_nH$$

(Aquí R corresponde normalmente a C_8 - C_9, y n es el número medio de grupos oxietilo). También pueden someterse a oxietilación las sulfamidas, los ésteres de ácido fosfórico y otros compuestos.

Los alcoholes grasos oxietilados se descomponen con facilidad en la biosfera; a diferencia de éstos,

la capacidad de descomposición biológica de los: alquilfenoles oxietilados es mala, incluso en el caso de utilizar radicales alquilo de cadena lineal.

Las sustancias tensioactivas no iónicas se emplean en la industria textil y en otras ramas industriales. Actualmente, el amplio uso de las sustancias tensioactivas oxietiladas está relacionado con el aumento de la extracción del petróleo: estas sustancias se introducen en las soluciones bombeadas en los pozos durante la llamada inundación fuera del campo y contribuyen a desplazar el petróleo desde el estrato al pozo de extracción (véase más detalladamente en el capítulo III).

Entre las sustancias tensioactivas no iónicas tienen buenas perspectivas los llamados **"pluronics" o "proxanoles"**, polímeros en bloques del óxido de etileno y del óxido de propileno con masa molecular de 1000 a 5000, cuya solubilidad y actividad superficial son determinadas por la relación de las longitudes de las cadenas polioxipropilénica (hidrofóbica) y la polioxietilénica (hidrofílica):

$$HO\text{-}(CH_2CH_2O)_n\text{-}(\ CH_2CH_2CH_2O)_m\text{-}(\ CH_2CH_2O)_x\text{-}X$$

Como componentes de medios detergentes las sustancias tensioactivas no iónicas no son inferiores a los jabones de alta calidad y se aplican con el mismo éxito en aguas duras y blandas, tanto en neutras, como en ácidas y alcalinas. Habitualmente, poseen baja capacidad espumígena y pueden utilizarse como extintores de espuma. La posibilidad de regular sus propiedades, variando la cantidad de eslabones oxietilénicos, a la par de su bajo precio, originan su amplia producción y empleo.

A las sustancias tensioactivas no iónicas pertenecen también los glicéridos, los glucósidos, los sacáridos, etc. Los mono y diésteres de los ácidos grasos de cadena larga y de los alcoholes poliatómicos son sustancias tensioactivas solubles en aceites. La sulfoesterificación y la subsiguiente neutralización de estas sustancias permite obtener sustancias tensioactivas solubles en agua.

Muchos compuestos de este grupo de sustancias tensioactivas, por ejemplo, los ésteres de sacarosa, carecen absolutamente de toxicidad, no tienen olor ni sabor y se utilizan, con éxito, en la industria alimentaria, en la medicina y en la perfumería.

34. Anfifilos Naturales

Las sustancias tensioactivas naturales son diversas sustancias biológicamente activas, entre las cuales son de especial importancia para la viabilidad de los organismos los lípidos y las proteínas, así como los ácidos cólicos que entran en la composición de la bilis.

Los lípidos son éteres de glicerina o de esfingosina (alcohol amínico de cadena larga) y de ácidos grasos (saturados y no saturados) que contienen principalmente radicales hidrocarbonados C_{12} a C_{18}. La mayoría de los lípidos tienen en la molécula dos de estas cadenas hidrófobas. Las partes polares pueden incluir distintos grupos químicos: ésteres (mono, di y triglicéridos), radicales de ácido fosfórico (fosfolípidos), así como radicales de carbohidratos (en un grupo grande de glucolípidos). En el organismo, los lípidos forman el constituyente principal de estructuras biológicas tales como membranas celulares, por regla general junto con las proteínas (véase el capítulo X).

La actividad superficial de las proteínas, al igual que muchas de sus funciones, depende de la llamada estructura terciaria de las moléculas proteínicas, o sea, de la forma de los glóbulos que viene condicionada por el empaquetamiento espacial de sus cadenas polipeptídicas. Esta estructura terciaria del glóbulo depende, a su vez, de la estructura primaria: de la secuencia de los aminoácidos en la molécula que es determinada por el aparato genético de la célula. La superficie del glóbulo proteínico reviste carácter de mosaico, es decir, comprende porciones polares y no polares; en este caso, la parte perteneciente a unas y a otras es aproximadamente, igual, lo que es característico para todas las proteínas, incluyendo las de membrana.

En la interfase la proteína se adsorbe habitualmente en forma globular, con la particularidad de que en una serie de casos pueden tener lugar variaciones de la conformación de las macromoléculas en la capa de adsorción. La adsorción de las moléculas proteínicas reviste en una medida considerable carácter irreversible, circunstancia que dificulta su descripción mediante la ecuación de Gibbs.

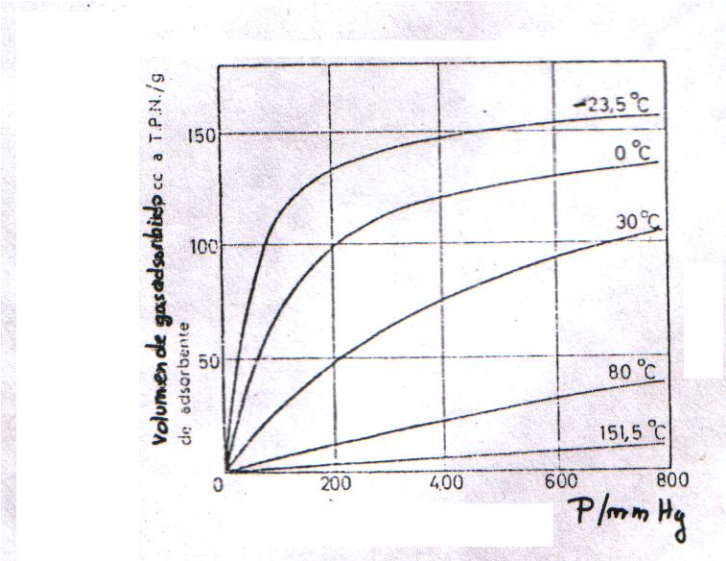
ADSORCION DE GASES Y VAPORES SOBRE SÓLIDOS

Cuando un gas o vapor entra en contacto con una superficie sólida limpia, parte del mismo se une a la superficie en forma de una capa adsorbida. Al sólido generalmente se le llama el ***adsorbente*** y al gas o vapor el ***adsorbato***. También puede ocurrir que tenga lugar una adsorción uniforme al seno del sólido y como no

siempre se pueden distinguir experimentalmente la ***adsorción*** y la ***absorción***, se utiliza en muchos casos el término genérico ***sorción*** para describir el fenómeno general de la toma de gases por sólidos.

Cualquier sólido es capaz de adsorber una cierta cantidad de gas; la magnitud de la adsorción en el equilibrio depende de la temperatura, presión del gas y del área eficaz de la superficie del sólido. Los mejores adsorbentes son, por consiguiente, sólidos muy porosos, tales como carbón y gel de sílice (que tienen superficies internas grandes, de hasta unos 1000 m^2/g) y los polvos muy finos. La relación existente, a una temperatura dada, entre la cantidad de gas adsorbido en el equilibrio y la presión del mismo, es lo que se conoce como isoterma de adsorción (**Fig. II-36).**

La adsorción reduce el desequilibrio de fuerzas atractivas que existe en una superficie y, por tanto, la energía libre superficial de un sistema heterogéneo. En este aspecto, las consideraciones energéticas relacionadas con las superficies sólidas son, en principio, las mismas que ya se han discutido para las superficies líquidas. Las principales diferencias entre las superficies sólidas y líquidas provienen del hecho de que las primeras son heterogéneas en lo que se refiere a la actividad, con propiedades que dependen en cierta medida del tratamiento previo.



Flg. II-36. Isotermas de adsorción de amoniaco en carbón.

34.-Métodos experimentales para estudiar la adsorción de gases

El adsorbente sólido que se investiga se ha de tratar primero para que pierda cualquier gas o vapor que haya adsorbido previamente. En general, se eliminan los gases adsorbidos físicamente, manteniendo el sólido a un vacío de unos 10^{-4} mm de Hg durante varias horas (desgasificar). El gas quimisorbido es muy difícil (y a veces imposible) de eliminar por completo, a menos que se caliente el sólido a temperaturas elevadas, y este tratamiento puede alterar la capacidad de sorción del mismo.

La adsorción de un gas o vapor se mide admitiendo una cantidad conocida del adsorbato en el espacio evacuado y sin fugas que contiene el adsorbente desgasificado. La magnitud de la adsorción se puede determinar volumétricamente o por gravimetría. El método volumétrico se utiliza principalmente para la determinación de áreas específicas de sólidos a partir de medidas de adsorción de un gas, generalmente nitrógeno. El gas se tiene inicialmente en una bureta de gases y se mide su presión con un manómetro **(Fig. II-37)**. Todos los volúmenes en el aparato están calibrados de manera que cuando se deja pasar el gas al depósito donde está la muestra adsorbente, se puede calcular la cantidad adsorbida leyendo la presión de equilibrio. La isoterma de adsorción se obtiene de una serie de medidas a distintas presiones.

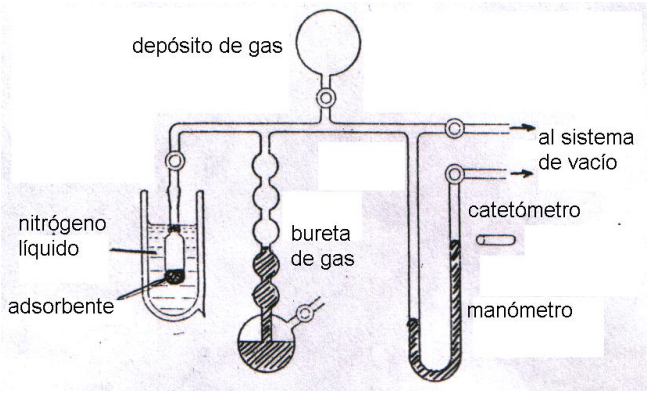


Fig. II-37. Aparato volumétrico para la medida de adsorción de gas a -196 °C.

El método gravimétrico se puede utilizar para el estudio de sorción de gases y vapores. El sorbente desgasificado se tiene en un pequeño platillo suspendido de una espiral de cuarzo que se ha calibrado previamente **(Fig. II-38)**. Se introduce el gas o vapor purificado en el aparato previamente evacuado, se anota la presión y se mide la sorción directamente por el aumento de peso que experimenta la muestra del sorbente, teniendo en cuenta el empuje por estar en el seno del gas. La isoterma de adsorción se puede obtener, como antes, haciendo medidas a temperatura constante para un intervalo de temperaturas distintas.

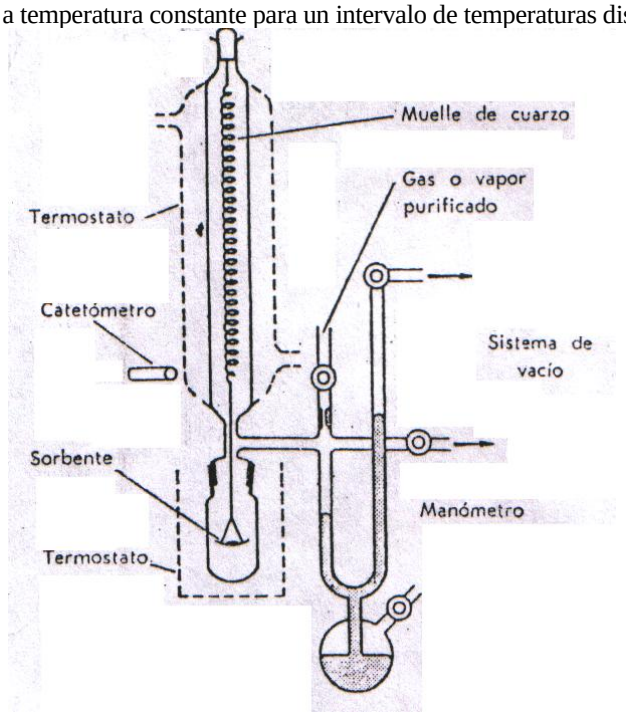


Fig. II-38.-Balanza de sorción de McBain-Bakr.

35. **Importancia de la preparación de la superficie**.

La mayor parte de los trabajos iniciales encaminados a esclarecer la naturaleza del estado adsorbido, cuando se produce quimiadsorción, se consideran en la actualidad con muchas reservas, como consecuencia de que no se conoce con certeza la naturaleza y comportamiento de la superficie del adsorbente. Existe casi una infinita variedad de reacciones superficiales y las características de una reacción de superficie no deben tener ninguna relación con las propiedades de la sustancia, a menos que el estado de la superficie esté bien definido.

Los más importantes progresos son los que han logrado estudiar la adsorción sobre superficies metálicas recientemente preparadas. Como resultado de los trabajos de Beeck, se ha demostrado que si un metal, como Ni, W, Pt, etc., se evapora desde un filamento caldeado eléctricamente en un recinto con elevado vacío, se deposita sobre la superficie interior de este recipiente una película metálica de varios miles de átomos de espesor. La película tiene una superficie tan grande que prácticamente no está cubierta por el gas residual que allí resta después de alcanzarse un elevado grado de vacío. Con esta técnica ha sido posible obtener isotermas de adsorción y calores de adsorción que dependen, efectivamente, de las características del metal puro. Se ha

demostrado, además, que han sido inútiles la mayor parte de los intentos para desorber totalmente una superficie por evacuación prolongada, aun cuando se opere con muy alto vacío y temperatura elevada, y es evidente que los estudios de adsorción que se han hecho sobre superficies de sólidos tratados previamente de esta forma se han hecho sobre superficies que en mayor o menor grado están parcialmente cubiertas con una capa de oxígeno y nitrógeno, procedentes del aire.

Muy variados han sido los resultados logrados con los estudios sobre estas superficies metálicas limpias y bien definidas. Por ejemplo, sobre níquel parece que se adsorbe más del doble de monóxido de carbono que de hidrógeno, lo que indica que el monóxido de carbono se fija sobre un solo átomo de la superficie del metal, mientras que el hidrógeno, probablemente disociado en dos átomos, ocupa dos lugares. La adsorción del oxígeno se realiza en una intensidad doble a la del monóxido del carbono, y esto hace suponer, hasta tanto se disponga de otra evidencia más contundente, que el oxígeno se difunde por el interior de la red del metal y forma allí agregados, que en esencia se han de considerar como óxidos del metal.

De especial interés ha sido comprobar que después de la adsorción de pequeñas cantidades de etileno, éstas se desorben transformadas en etano y que existe formación sobre la superficie del adsorbente, que actúan catalíticamente, de un polímero del etileno $(CH2)_n$. Todo parece indicar que la adsorción del etileno se produce con una apreciable disociación del doble enlace y saturación del mismo con el sólido adsorbente.

Finalmente, debe mencionarse que el empleo de superficies metálicas ha permitido comprobar que existe una correlación entre el proceso de adsorción y la naturaleza del metal adsorbente. Por ejemplo, esta correlación se ha comprobado entre los orbitales d incompletos de que disponen los átomos del metal y el calor de adsorción del hidrógeno sobre el mismo, y esta correlación sugiere un mecanismo de adsorción, en el cual las moléculas de hidrógeno se disocien en átomos y éstos formen enlaces con los átomos metálicos superficiales.

Los estudios con superficies metálicas limpias han destacado todavía más la complejidad que sin duda alguna se presenta, cuando se utilizan como adsorbente metales en polvo, películas depositadas químicamente, óxidos de los metales y elementos no metálicos. Sin embargo, son estas superficies más complejas las que presentan los efectos catalíticos de mayor importancia técnica, y por tanto, el estudio de los fenómenos superficiales no debe limitarse al caso de las superficies metálicas limpias.

2. ***Clasificación de los tipos de adsorción de gases sobre sólidos*****.** Es de sumo interés tener en cuenta, al realizar el estudio de la adsorción, que la mayor parte de estos fenómenos se reducen a dos tipos principales. Estos dos tipos surgen según sean las fuerzas que fijan las moléculas del gas, esencialmente físicas, o se formen auténticos enlaces químicos, al producirse la adsorción. De esta forma aparecen las llamadas ***adsorción física*** y ***adsorción química,*** que con frecuencia se denomina ***quimiadsorción***.

Las características fenomenológicas de cualquier proceso de adsorción permiten clasificarlas en uno u otro tipo. Para ello, se han resumido en la **Tabla II-1** las características experimentales que permiten realizar la clasificación. El diferente comportamiento de estos dos tipos de adsorción debe reconocerse como si tuviesen las características de un proceso físico, tal como una condensación, o las de una reacción química. Debe destacarse que la formación o no de sólo una monocapa, no es observable directamente, pero, como se verá más adelante, se puede deducir más fácilmente de los datos experimentales.

Lo más importante de la adsorción y, por tanto, lo que más relacionado está con la catálisis heterogénea, es la quimiadsorción. Por tanto, entre las dos series de propiedades señaladas en la **Tabla II-l**, van a ser consideradas con más detalle y de forma más destacada, las que definen la quimiadsorción.

36.-Calores de adsorción

En todos los procesos de adsorción existe desprendimiento de calor y, por tanto, ΔH para la transformación

$$\text{Gas} \rightarrow \text{capa absorbida}$$

es negativa. Sin embargo, los calores de adsorción están normalmente tabulados sin precisar su signo. La necesidad de que ΔH sea siempre negativo, al contrario de lo que ocurre con las reacciones químicas, donde a veces es positivo, es consecuencia, en general, del hecho de que la entropía de la capa adsorbida, comprimida y ordenada, siempre es menor que la del gas; esto es, para la reacción indicada con la ecuación anterior, ΔS es invariablemente negativa. Puesto que la adsorción también implica una disminución en energía libre, de acuerdo con la ecuación termodinámica

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Tabla II-1.
Propiedades de la adsorción física y de la quimiadsorción.

Adsorción física

-Calor de adsorción inferior a 42 kJ/mol. La adsorción sólo es apreciable a temperaturas inferiores a la de ebullición de la sustancia que se adsorbe.
-Los incrementos en la cantidad de sustancia adsorbida son más amplios a medida que se amplían los incrementos de presión del gas que se adsorbe.
-La cantidad de adsorción sobre una superficie depende más de la sustancia que se adsorbe que del adsorbente.
-No se aprecia energía de activación en el proceso de adsorción.
-Se forman capas múltiples adsorbidas.

Quimiadsorción

-Calor dc adsorción superior a 84 kJ/mnol. La adsorción se produce a elevadas temperaturas.
-Los incrementos en la cantidad de sustancia adsorbida son menos amplios a medida que se amplían los incrementos de presión del gas que se adsorbe.
-La cantidad de adsorción depende a la vez dc sustancia que se adsorbe y adsorbente.
-Se manifiesta energía de activación en el proceso de adsorción.
-La adsorción da lugar, a lo sumo, a una monocapa.

ΔH debe ser siempre negativo y superior en valor absoluto a $T\Delta S$; es decir, todos los procesos de adsorción son exotérmicos. La magnitud de la adsorción, en condiciones de equilibrio, aumenta, por consiguiente, al disminuir la temperatura **(Fig. II-36)**

En la adsorción física los valores del calor desprendido son del orden de magnitud de los calores de vaporización, esto es, normalmente inferiores a 42 kJ/mol, y siguiendo con la idea de que la adsorción física puede dar origen a capas múltiples, estos calores dependerán más de la naturaleza del gas que de la del sólido adsorbente.

Por el contrario, los fenómenos de adsorción que se clasifican en el grupo de quimiadsorción, presentan calores de adsorción que son comparables a los de las reacciones químicas normales, o sea, presentan calores de adsorción que en algunas ocasiones pueden llegar a los 630 kJ/mol.

Los valores aproximados de ΔH indicados, tanto para la adsorción física como para la química, no tienen por que ser una función que guarde una relación constante y determinada con la cantidad de gas adsorbido. Se han observado importantes variaciones en el valor de los calores de adsorción en relación con la cantidad adsorbida y para la zona donde domina la quimiadsorción, que se destaca con unos ejemplos en la **Figura II-39**. Las curvas presentan, normalmente, un descenso continuo que comienza con un valor inicial de ΔH, el cual va disminuyendo a medida que aumenta la cantidad de sustancia adsorbida, desde cantidades que corresponden a una ocupación incompleta de la superficie de la adsorbente hasta que se llega, necesariamente, a la formación de capas múltiples. Este comportamiento indica que, inicialmente, se produce sólo adsorción química, hasta que por estar formada del todo la monocapa sigue la formación de capas múltiples unidas entre sí tan sólo por fuerzas de tipo físico.

Pese a todo esto, aun dentro del intervalo que corresponde a la adsorción química, se ha comprobado que el calor de adsorción disminuye a medida que es mayor la cantidad adsorbida. Se han propuesto diferentes explicaciones de este efecto. La primera admite la existencia de puntos activos sobre la superficie del adsorbente que son los que se ocupan primero, mientras que las uniones en los puntos menos activos ocurren más tarde y dan origen a enlaces de menor estabilidad. En segundo lugar, la unión de los gases se produce, a veces, con la cesión de electrones al sólido por las moléculas del gas que se adsorben, o bien con la salida de electrones del propio sólido y, a medida que el proceso continúa, cada vez existe mayor oposición por parte del sólido a ganar o perder más electrones. Esta segunda explicación es más apropiada, para los adsorbentes que son sustancias conductoras o semiconductoras de la electricidad. E1 último factor importante que se admite es la repulsión mutua de las moléculas adsorbidas, en especial, si éstas han adquirido carga eléctrica cuando se adsorbieron, que actúan oponiéndose a la adición de nuevas

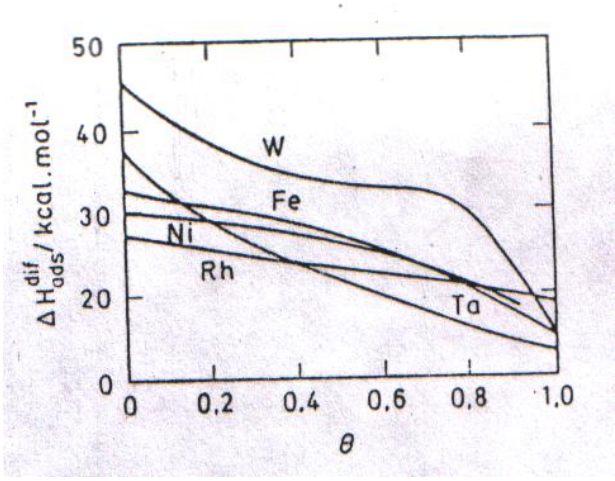


Figura II-39.- Calor de quimisorción isotérmico de hidrógeno sobre distintas superficies, en función del recubrimiento de la misma.

Los calores de adsorción pueden medirse por métodos calorimétricos directos. Los ***calores isostéricos*** (adsorción constante) de adsorción se pueden calcular a partir de las isotermas de adsorción, utilizando la ecuación de Clausius-Clapeyron.

Los calores de adsorción física de los gases normalmente son parecidos a sus calores de condensación; por ejemplo, el calor integral de adsorción física del nitrógeno sobre una superficie de hierro es 8-13 kJ/mol y el calor de licuefacción del nitrógeno es 5,69 kJ/mol. Los calores de quimisorción son, en general, mucho mayores; por ejemplo, el calor integral de quimisorción del nitrógeno sobre hierro es aproximadamente 146 kJ/mol.

37.-Adsorción física

El equilibrio de adsorción física se alcanza rápidamente, a menos que haya complicaciones que provienen de condensación en capilares, y el proceso es fácilmente reversible. La adsorción de multicapas es posible y, a la presión de vapor de saturación del gas en cuestión, la adsorción no se distingue esencialmente de la licuefacción. Las moléculas adsorbidas físicamente en la primera monocapa normalmente tienen una libertad considerable en dos dimensiones, aunque son preferidos algunos puntos, tales como capilares y huecos.

38. Conceptos

Se tratarán ahora las propiedades de la capa adsorbida, cuando tiene lugar una interacción débil entre el gas y la superficie sólida. Se puede ver en la ecuación [G.A. Somorjai, *"Fundamentos de la Química de Superficies"*, Alhambra, Madrid (1975)]:

$$\tau = \tau_o \exp (\Delta H_{ads}/RT) \qquad \text{(II-33)}$$

donde τ_o es el tiempo relacionado con el período de una vibración simple de los átomos superficiales, τ el período de permanencia de los átomos gaseosos en la superficie y ΔH_{ads} la entalpía de adsorción, que el periodo de permanencia se puede aumentar disminuyendo la temperatura del experimento. Suponiendo un calor de adsorción $\Delta H_{ads} \approx 8$ kJ/mol y $\tau_o = 10^{-12}$ s, el periodo de permanencia a 300 K es del orden de 10^{-11} s. A 100 K, sin embargo, es mayor que 10^{-7} s. Según esto, eligiendo convenientemente las variables experimentales, podremos mantener una apreciable concentración de átomos gaseosos v sobre la superficie, incluso para valores pequeños de ΔH_{ads}. No es difícil ver que, además del periodo de permanencia, la concentración en la superficie o "recubrimiento" superficial v dependerá también del flujo de átomos gaseosos F que chocan contra la superficie por unidad de área y de tiempo. El recubrimiento superficial, en las condiciones en que hay gran concentración de átomos superficiales aún utilizables como puntos de adsorción (recubrimiento bajo), viene dado por el producto [J.H. de Boer, *"The Dynamical Character of Adsorption"*, Oxford Univ. Press, New York (1968)]:

$$v = \tau F \qquad \text{[II-34]}$$

El flujo de gas es proporcional a la presión, que, a partir de la teoría cinética de gases, está regido por la ecuación

$$F\ (\text{moléculas/cm}^2.\text{s}) = \frac{N_A P}{\sqrt{2\pi MRT}} = \frac{4{,}69\times10^{24} P(\text{Pa})}{\sqrt{MT}} \qquad \text{[II-35]}$$

donde M es la masa molar del gas, y el periodo de permanencia está definido por la ecuación [II-33]. Con estas dos expresiones se puede escribir

$$v = \frac{N_A P}{\sqrt{2\pi MRT}} \tau_o \exp\left(\Delta H_{ads}/RT\right) \qquad \text{[II-36]}$$

Conociendo ΔH_{ads}, P y T, se puede calcular v, suponiendo que los átomos adsorbidos tienen con la superficie una transferencia completa de energía.

Los átomos de gas adsorbidos en la superficie a una temperatura T y presión P pueden estar localizados en puntos bien definidos o móviles (es decir, poseer grados de libertad traslacionales sobre la superficie). La estructura de la capa adsorbida se puede estudiar por LEED (difracción de electrones de baja energía); pero, aunque la estructura superficial de la capa adsorbida, durante un proceso de adsorción física, puede proporcionar importante información acerca de la naturaleza de la capa adsorbida, este tipo de experiencias se ha comenzado a realizar hace poco tiempo, por lo que hoy se dispone tan sólo de información de algunos sistemas.

38.-Clasificación de las isotermas de adsorción

En la adsorción física pueden intervenir tres fenómenos:

1) Adsorción monomolecular.
2) Adsorción multimolecular.
3) Condensación en poros o capilares.

Con frecuencia hay una superposición de los tres y la interpretación de los estudios de adsorción puede ser complicada. Brunauer [Brunauer, S., *"Physical Adsorption of Gases and Vapours"*, Oxford University Press, Oxford (1944)] ha clasificado las isotermas de adsorción según los cinco tipos característicos que se muestran en la **figura II-40** y de los cuales se conocen ejemplos.

Las isotermas del tipo I muestran un aumento bastante rápido de adsorción al aumentar la presión hasta alcanzar un valor límite. Son las ***isotermas de Langmuir*** y son las que se obtienen cuando la adsorción está restringida a una monocapa. Por este motivo, las isotermas de quimisorción son aproximadamente de esta forma. Las isotermas del tipo I se han encontrado también para adsorción física de sólidos que tienen una estructura porosa muy fina.

Las isotermas del tipo II se obtienen con frecuencia y representan una adsorción física en multicapas sobre sólidos no porosos. Se llaman normalmente ***isotermas de forma sigmoide***. Para este tipo de sólidos el punto B representa la formación de una monocapa adsorbida. La adsorción física en sólidos con microporos también puede dar isotermas del tipo II. En estos casos el punto B representa la adsorción de una monocapa en la superficie en conjunto y la condensación en los poros pequeños. El resto de la curva representa la adsorción de multicapas como para los sólidos no porosos.

Las isotermas del tipo IV dejan de crecer cerca de la presión de vapor de saturación y se cree que reflejan la condensación capilar en sólidos porosos. El límite superior de adsorción viene regido principalmente por el volumen total de los poros.

Los tipos III y V no muestran una toma inicial rápida de gas y aparecen cuando las fuerzas de adsorción en la primera monocapa son relativamente pequeñas. Estas isotermas son poco frecuentes.

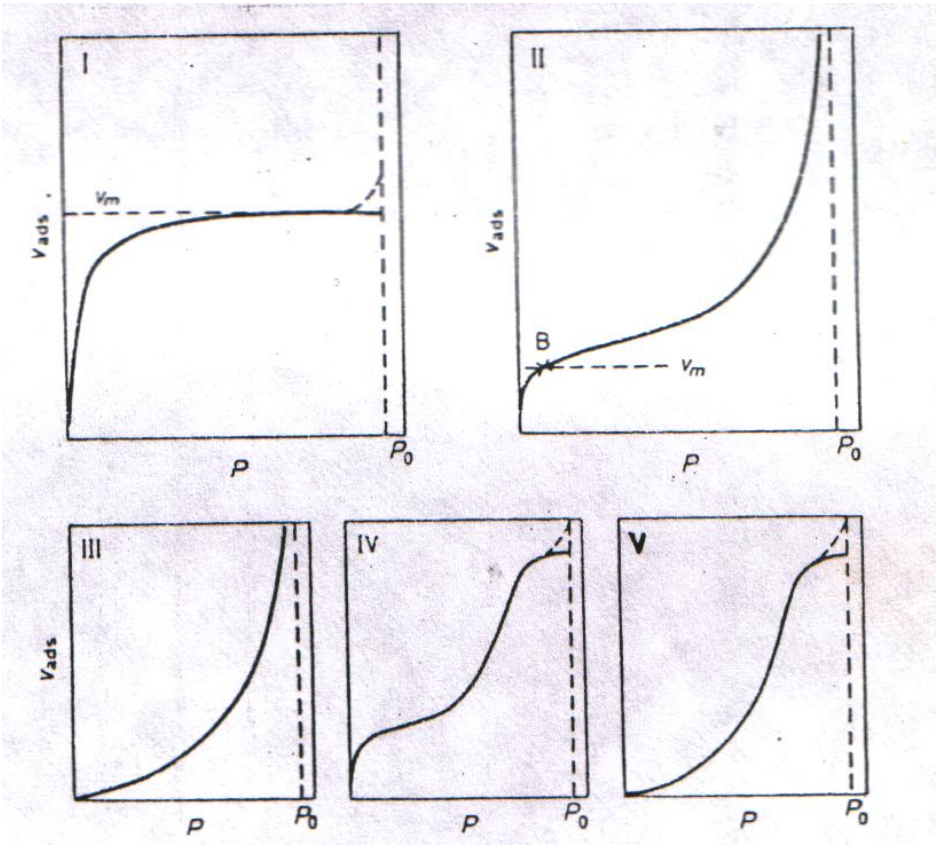


Figura II-40.- Clasificación de Brunauer de isotermas de adsorción. P_o es la presión de vapor de saturación.

39.-Estructura superficial de los gases débilmente adsorbidos

Los métodos LEED han revelado la presencia de una estructura para el argón adsorbido sobre la cara (110) de un cristal de niobio a 20 K [J.M.Dickey H.H.Farrell y M. Strongin, *Surface Sci.*, **23**, 448 (1970)]. Sin embargo, otros estudios LEED de adsorción de varios gases (O_2, Ar, Xe, C_2H_4) sobre las caras (110) y (100) de cristales simples de plata, a temperaturas entre 100-270 K, indican que el gas adsorbido está totalmente desordenado. Parece ser que el gas adsorbido puede sufrir transformaciones orden-desorden en función de la temperatura y de la presión (recubrimiento superficial). Actualmente se está realizando en muchos laboratorios este tipo de estudio de estructuras superficiales mediante la técnica LEED en intervalos de presión entre 10^{-7}-10^{-1} Pa y temperaturas inferiores a 100 K, y se espera obtener gran cantidad de información sobre la estructura superficial, para poderla utilizar en el futuro.

40.-Teoría de condensación capilar

Se ha demostrado anteriormente que la presión de vapor sobre una superficie líquida convexa es mayor que sobre la superficie plana correspondiente. Un líquido que moja la pared de un capilar tendrá una interfase líquido-vapor cóncava y, por lo tanto, una presión de vapor más baja dentro del capilar que en el resto de la fase. Esta diferencia de presión de vapor viene dada por la ecuación de Kelvin. Por consiguiente, puede haber condensación en los capilares estrechos a presiones que son más bajas que la presión de vapor de saturación normal. Zsigmondy (1911) sugirió que este fenómeno puede también aplicarse a sólidos porosos. En condiciones normales la elevación capilar en los poros de un sólido será tan grande que éstos tenderán a estar completamente llenos de líquido obtenido por condensación capilar o completamente vacíos. Idealmente, a una cierta presión por debajo de la presión de condensación normal todos los poros de un cierto tamaño y por debajo del mismo estarán llenos de líquido y el resto estará vacío. Probablemente se ajusta más a la realidad el suponer que en las paredes de los poros existe una monocapa adsorbida antes de que tenga lugar la condensación capilar.

Haciendo la modificación correspondiente del diámetro de los poros, se puede obtener de la isoterma de adsorción una idea de la distribución de tamaños de poro, que sólo tendrá un significado estadístico debido a la forma compleja que tienen.

La condensación capilar no puede explicar la adsorción en multicapa en superficies planas o convexas; así, pues, aunque este fenómeno es, sin duda, uno de los más característicos de la adsorción física en sólidos porosos, no explica el proceso por completo.

La teoría de la condensación capilar da una explicación satisfactoria para el fenómeno de histéresis de adsorción, que se observa con frecuencia en sólidos porosos. Se dice que hay histéresis en la adsorción cuando la isoterma de desorción no coincide con la de adsorción **(Fig. II-41)**.

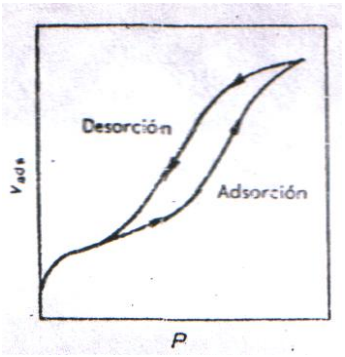


Fig. II-41. Un ciclo de histéresis en adsorción física.

Una posible explicación de este fenómeno viene dada en términos de una histéresis de ángulo de contacto. El ángulo de contacto durante la adsorción, cuando el líquido avanza sobre una superficie seca, es generalmente mayor que el ángulo de contacto durante la desorción, en la que el líquido se va retirando de una superficie mojada. De la ecuación de Kelvin, es evidente que la presión por debajo de la cual el líquido se evapora de un capilar determinado será, en estas circunstancias, más baja que la presión necesaria para que ocurra condensación capilar.

Otra teoría sobre la histéresis de adsorción supone que hay dos tipos de poros, los dos con una distribución de tamaños. El primer tipo tiene forma de V y se llena y vacía de modo reversible. El otro tipo tiene una entrada estrecha y dentro es relativamente ancho (como una botella). Se supone que estos poros en forma de tintero[74] se llenan completamente cuando se alcanza el valor P/P_o que corresponde al interior del poro ancho, pero una vez que están llenos retienen su contenido, mientras P/P_o no disminuya hasta alcanzar el valor que corresponde al radio relativamente pequeño del cuello del poro (**Figura II-42)**.

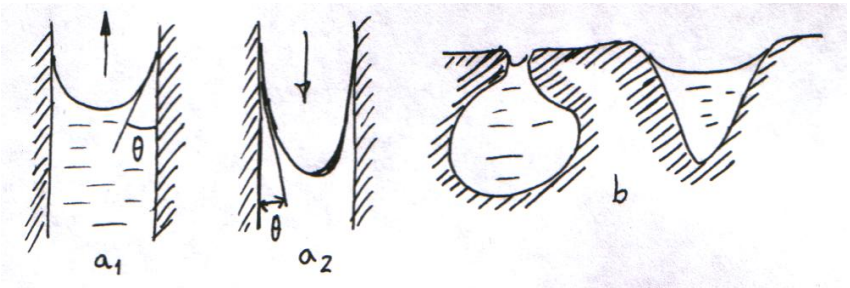


Figura II-42.- a) diferente ángulo de contacto cuando la superficie a_1: avanza y a_2: disminuye; b: diversas formas de poros que producen histéresis.

41. Isotermas de adsorción

La mayor parte de nuestra información acerca de la naturaleza de las capas superficiales adsorbidas, se ha obtenido a partir de datos macroscópicos de cantidad de gas adsorbido sobre la superficie v (recubrimiento superficial), en función de la presión P a temperatura constante. Las curvas v-P se denominan *isotermas de adsorción*. Primero se utilizaron para determinar parámetros termodinámicos que caracterizaran la capa

[74] A las nuevas generaciones esta referencia puede no serles familiar. A blos que btenemos muchos años, nos acordamos del, tintero dondevse mijaba la pluma para escribir. En la escuela, cada pupitre tenía uno de cerámica. en esencia, era un recipiente de boca estrecha.

adsorbida (calores de adsorción y variaciones de entropía y capacidad calorífica asociadas al proceso de adsorción) y para calcular la superficie específica del sólido. Estas últimas medidas son de gran importancia técnica, por el extenso uso de sólidos porosos en diversos procesos industriales. La eficacia de la participación del sólido poroso en la reacción superficial suele ser proporcional a la superficie específica. La isoterma de adsorción más simple se obtiene de la ecuación [II-36], que se puede escribir:

$$v = kP \qquad \text{[II-37]}$$

donde $k = N_A(2\pi rMRT)^{-1/2}\tau_o \exp(\Delta H_{ads}/RT)$. Según ella, el recubrimiento es proporcional a la primera potencia de la presión, a temperatura constante, si el modelo de adsorción formulado para [II-37] es correcto. Es decir, si los átomos gaseosos adsorbidos no interaccionan entre sí y si se tiene un ilimitado número de puntos de la superficie donde pueda producirse la adsorción. También se ha supuesto que la energía de adsorción ΔH_{ads} es la misma para todas las moléculas. La ecuación [II-37] sólo es válida para describir unos pocos procesos de adsorción, pero se aproxima a las isotermas de adsorción de muchos sistemas reales a bajas presiones ($P < 10^{-3}$ Pa) y a altas presiones (1 kPa) en los estados iniciales de adsorción. Las isotermas de adsorción del argón sobre gel de sílice obedecen la ecuación [II-37], como se puede ver en la **Figura II-43.**

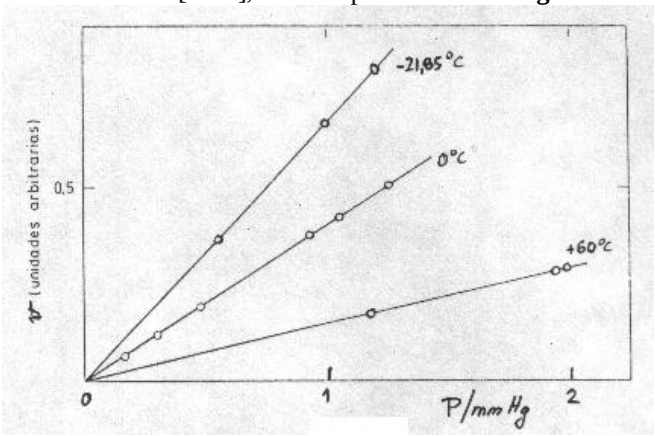


Figura II-43.- Isotermas de adsorción de argón sobre gel de sílice.

42.-Ecuaciones de las isotermas

En numerosas ocasiones se ha intentado, a partir de mecanismos de adsorción supuestos, desarrollar expresiones matemáticas que se ajusten a las distintas curvas isotermas experimentales. Las ecuaciones de isotermas más usadas son las de Freundlich, Langmuir y la BET de Brunauer, Emmet y Teller. Las dos primeras han sido estudiadas en puntos anteriores.

3. La ***ecuación BET para adsorción multimolecular.*** Debido a que las fuerzas que actúan en la adsorción física son del mismo tipo que las que intervienen en la licuefacción (fuerzas de van der Waals), la adsorción física, incluso en superficies planas y convexas, no está limitada a una monocapa, sino que puede continuar hasta que la superficie adsorbente quede cubierta por una capa multimolecular de líquido.

La teoría de Brunauer, Emmett y Teller [Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938)] es una extensión del tratamiento de Langmuir para explicar la adsorción en multicapa sobre superficies de sólidos no porosos. La ecuación BET se obtiene igualando las velocidades de evaporación y condensación para las distintas capas moleculares adsorbidas y se basa en la simplificación introducida al suponer que el calor característico de adsorción ΔH_1 del vapor en cuestión sirve para la primera monocapa, mientras que el calor de licuefacción ΔH_L del vapor es válido para la segunda monocapa y las siguientes. La ecuación normalmente se escribe en la forma:

$$\frac{P}{v(P_o - P)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c-1)\,P}{v_m c\,P_o} \qquad \text{[II-38]}$$

donde P_o es la presión de vapor de saturación, v_m la capacidad de la monocapa y $c \approx \exp[-(\Delta H_L - \Delta H_1)/RT]$.

El objetivo principal de la ecuación BET consiste en describir las isotermas del tipo II; además, para presiones bajas se reduce a la ecuación de Langmuir. Las isotermas del tipo III se dan en circunstancias poco frecuentes para las que la adsorción de una monocapa es menos exotérmica que la licuefacción; es decir, $c < 1$

(Fig. II-44). La ecuación BET puede también modificarse de forma que sea aplicable al caso de sólidos porosos. Si la adsorción se limita a n capas moleculares (donde n está relacionado con el tamaño de los poros), se obtiene la ecuación:

$$v = \frac{v_m c x}{(1 - x)} \cdot \frac{1 - (n + 1)x^n + nx^{n+1}}{1 + (c - 1)x - cx^{n+1}} \quad , \text{donde } x = P/P_o. \qquad [II\text{-}39]$$

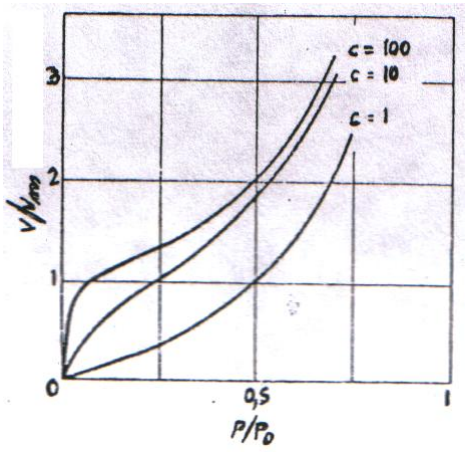


Fig. II-44. Isotermas BET.

La capacidad de la monocapa v_m es un parámetro muy interesante, puesto que puede utilizarse para calcular el área superficial del adsorbente si se conoce el área que ocupa cada molécula de adsorbato.

Si la ecuación BET se ajusta a una isoterma del tipo II, representando $P/v(P_o - P)$ frente a P/P_o se obtendrá una línea recta de pendiente $(c-1)v_mc$ y ordenada en el origen igual a $1/v_mc$ (V. **Figura II-45)**.

Para la adsorción de nitrógeno a -196 °C, el área ocupada por cada molécula se toma normalmente igual a 16,2 $Å^2$; con un v_m medio en centímetros cúbicos de nitrógeno a T y P normales, el área específica del sólido vale 4,36 v_m m^2/g. Para el kriptón, el área ocupada por cada molécula es de 25,6 A^2 en distintas superficies, por lo que se han tomado junto con el nitrógeno como estándares en la determinación de áreas específicas de sólidos [M.I. McClellan y H.F. Harnsberger, *J. Colloid Interface Sci.*, **23**, 577 (1967)].

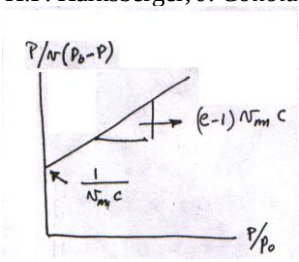


Fig. II-45.-Determinación de la adsorción máxima de monocapa con la ecuación BET.

La ecuación BET está sometida a muchas críticas debido a que se basa en un modelo de adsorción muy simplificado. Sin embargo, la ecuación se ajusta a isotermas experimentales del tipo II, especialmente a presiones entre $0{,}05P_o$ y $0{,}35P_o$, lo que es muy afortunado para la determinación de áreas específicas, ya que la capacidad de la monocapa v_m se suele alcanzar en ese intervalo de presiones.

Con sólidos porosos o cuando el punto B de la isoterma no está bien definido, la validez de v_m es dudosa. Para sólidos no porosos que dan una isoterma del tipo II con un punto B bastante definido, hay otros datos que confirman que el valor de v_m calculado de la ecuación BET corresponde al volumen dc la monocapa. Por ejemplo, el calor de adsorción muestra un punto de inflexión y la entropía molar presenta un valor mínimo junto al valor v_m de la ecuación BET. El mínimo de la curva de entropía refleja el momento en que la monocapa se ha completado, ya que es de esperar ún estado de orden máximo. Las áreas específicas de los adsorbentes determinados por el método BET están de acuerdo con los valores obtenidos por otros métodos [Orr, C. y Dallavalle, J.M., *"Fine Particle Measurement"*, MacMillan (1959)], tales como observación con microscopio electrónico, adsorción de una disolución, permeabilidad y el método del calor absoluto de inmersión [Harkins, W.D., Jura, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1362 (1944)], de Harkins y Jura.

43.-Otros modelos teóricos

Se han propuesto otros modelos teóricos [W.M. Chempion, y G.D. Halsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 974 (1954) - D.M. Young y A.D. Crowell, *"Physical Adsorption of Gases"*, Butterworths, London (1962) - W.A. Steele, *Advan. Colloid Interface Sci.*, **1**, 3 (1967) - S. Ross y J.P. Oliver, *"On Physical Adsorption"* ,Wiley, New York (1964)] que intentan dar una descripción más realista de las interacciones gas - superficie que tienen lugar en la *adsorción física.* Los parámetros de estos modelos son el potencial de interacción, la estructura de la capa adsorbida (móvil, localizada, monocapa o multicapa) y la estructura de la superficie (homogénea, heterogénea, número de vecinos más próximos, etc.). Por desgracia, no muchos de estos modelos conducen a ecuaciones teóricas similares a las isotermas de adsorción. Por consiguiente, es necesario obtener información experimental suplementaria, además de las isotermas de adsorción, antes de poder desarrollar un mejor tratamiento teórico de la adsorción física. Estos experimentos incluyen: 1) determinación de la estructura superficial de los gases débilmente adsorbidos sobre una superficie sólida (mediante LEED), ya que la ordenación de la capa adsorbida puede tener influencia sobre la determinación de la superficie específica; 2) estudio de las transiciones orden-desorden a bajas temperaturas (LEED), y 3) determinación de las isotermas de adsorción y calor de adsorción en función de la cantidad de superficie cubierta de un cristal (simple y ordenado). Hasta ahora, estos estudios sólo se han realizado para unos pocos sistemas.

44. Isotermas de adsorción de superficies cristalizadas

En general, las isotermas de adsorción se realizan sobre sólidos porosos de gran área específica (~100 $m^2.g^{-1}$), tratando de optimizar la sensibilidad de las medidas volumétricas. Con objeto de descubrir el papel de la estructura de la superficie sólida y sus heterogeneidades en la adsorción, es esencial medir las isotermas de adsorción sobre superficies limpias, con preferencia caras cristalinas bien definidas. Los estudios de adsorción se han realizado, en los últimos años, sobre cristales triturados o depositados, lo que ha sido posible gracias a las microbalanzas [S.P. Wolsky y A.B. Fowler, en *"Semicondutor Surface Physics"*, University of Pennsylvania Press, Filadelfia (1957)] disponibles. Recientemente, se han empleado técnicas elipsométricas [R.F. Stigter, J.M. Morabito, G.A. Somorjai y R.H. Muller, *Surface Sci.*, **14**, 273 (1969)] para medir las isotermas de adsorción de superficies cristalinas. La amplitud y la fase de una radiación polarizada, que se refleja sobre la superficie del cristal, varían con la adsorción si ésta se ha producido en cantidades inferiores a una monocapa. El cambio de fase e intensidad de la luz polarizada parecen ser función lineal del "espesor óptico", que está relacionado con el espesor de la capa adsorbida. Midiendo espesores ópticos en función de Ia presión del gas, se obtienen isotermas de adsorción. A partir de las isotermas a diferentes temperaturas superficiales, se calculan los calores de adsorción en función del recubrimiento. De esta forma se han obtenido datos de la adsorción del Kr, Xe, O_2, CH_4, C_2H_2 y C_2H_4 sobre las caras (110) y (100) de cristales de plata. Aunque una contaminación de la superficie, por condensaciones incontroladas, puede hacer difícil las medidas, esta técnica promete una detallada información acerca del proceso de adsorción y ayudará al desarrollo de modelos teóricos más realistas sobre la adsorción física.

Otro método de medir las isotermas de adsorción y calores de adsorción de gases sobre superficies cristalinas es el de relacionar las variaciones de la función trabajo con la presión de gas sobre la superficie y la temperatura superficial [J.C.Tracy y P.W. Palmberg, *Surface Sci.*, **14**, 274 (1969)]. La variación de la función trabajo (aumento) ha resultado ser proporcional al recubrimiento de CO de la cara (100) del Pd. La variación de la función trabajo del Pd se ha registrado en función de la temperatura a presión constante de CO y después se ha repetido a otras presiones de CO. A partir de los datos de estas familias de curvas ln P_{CO} frente a 1/T, se pueden deducir varios valores de la variación de la función trabajo. El calor de desorción del CO (a recubrimiento constante), ΔH_{des}, se obtiene a partir de la ecuación de Clausius - Clapeyron:

$$[d(\ln P)/d(1/T)]_{\theta=cte.} = - \frac{\Delta H_{des}}{R} \qquad [II\text{-}40]$$

El calor de desorción decrece apreciablemente al aumentar el recubrimiento de la superficie. La suposición de que las variaciones de la función trabajo son sólo función del recubrimiento e independientes de la temperatura ha surgido de los resultados experimentales.

45. Determinación del valor del área de la superficie de un sólido.

Es de interés, si se desea obtener un esquema definido de lo que acontece en la superficie de un adsorbente, estimar de alguna forma el valor de la extensión de su superficie. Dado que la mayor parte de los sólidos que se utilizan en los estudios de adsorción son muy irregulares y porosos, como le ocurre al carbón

vegetal, no es posible medir esta área directamente, y lo que suele utilizarse es una técnica de adsorción, que normalmente recurre a la isoterma BET. Aunque la isoterma de Langmuir sirve para representar sólo procesos de quimiadsorción, también se puede utilizar, provisionalmente, para demostrar que el valor del área de la superficie de un sólido se puede estimar a partir de los estudios de adsorción.

El ejemplo concreto que se va a considerar es el del adsorbente utilizado en la experiencia que ha dado lugar a una de las isotermas de la **figura II-46**. La curva de Langmuir obtenida con estos datos, representada en la **Figura II-47**, conduce a los resultados:

pendiente = 0,735 cm^3 en CNPT = $1/v_m$
ordenada en el origen = 0,4 cm de Hg/cm^3 en CNPT = a/v_m

donde v es la cantidad de gas medido en centímetros cúbicos en condiciones normales de presión y temperatura (CNPT). Los valores de v_m y *de a* que resultan son

v_m = 1,36 cm^3 en CNPT, a = 0,5 cm Hg

y la isoterma de adsorción se representa por la ecuación

$$v = \frac{1,36P}{0,5 + P} \text{ en CNPT para P (cm Hg)}$$

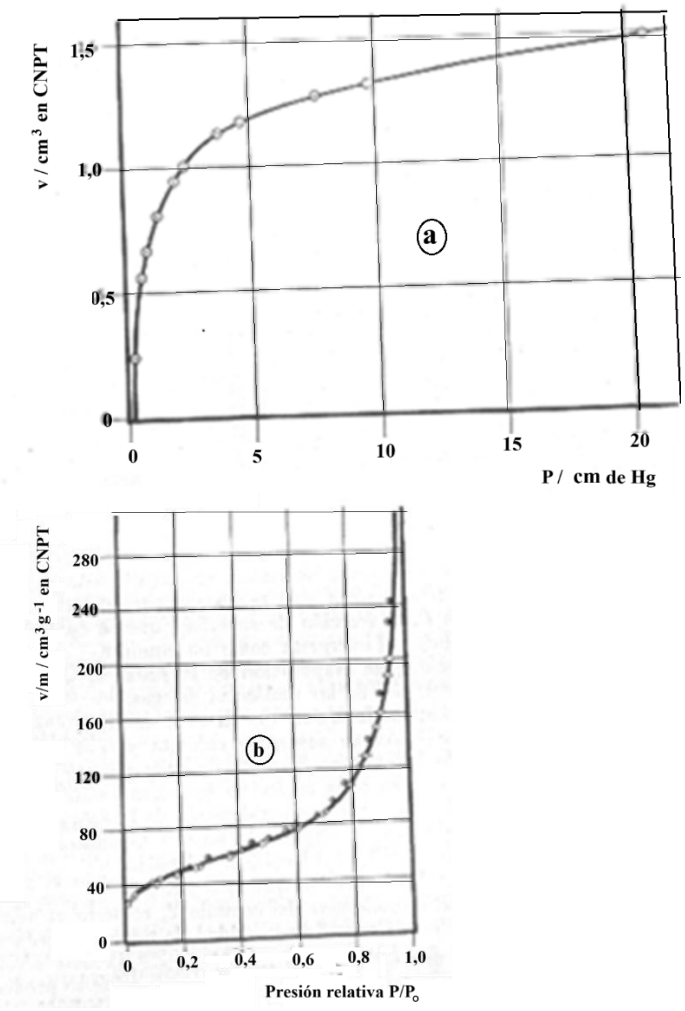


Figura II-46.- a) Isoterma de adsorción de hidrógeno sobre cobre en polvo a 25 °C [A.F.H. Ward, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A133**, 506 (1931)]. b) Isoterma de adsorción de nitrógeno sobre sílice, hasta el valor de la presión de vapor (P. Emmett, *"Catalysis"*, vol. I, Reinhold, New York (1954).]

Por consiguiente, el resultado obtenido indica que la superficie de cada gramo de adsorbente se cubre con una cantidad de H_2, que ocupa un volumen de 1,36 cm^3 en CNPT, esto es se cubre con $1,36/22400x6,023x10^{23} = 3,6x10^{19}$ moléculas.

El área de la superficie se puede calcular si es posible evaluar la superficie cubierta por esta cantidad de H_2- El método más sencillo, si bien muy imperfecto, es hacer uso del volumen del hidrógeno líquido y calcular el área efectiva por molécula, en la forma $(v_{líg}/N_A)^{2/3}$, donde $v_{líq}$ es el volumen de 1 mol de H_2 líquido. De esta forma, se estima que el área cubierta por una molécula es $[(2/0,070)/N_A]^{2/3} = 13x10^{-16}$ cm^2 y el área de 1 g de este absorbente, formado por cobre en polvo, es por tanto $(3,6xl0^{19})(13x10^{-16}) = 4,7x10^4$ cm^2.

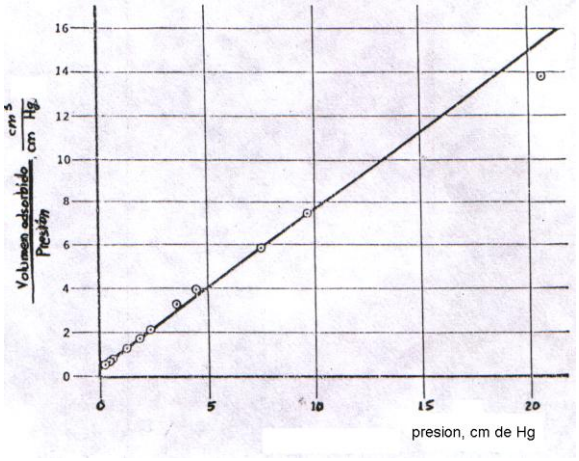


Figura II-47.- Representación tipo Langmuir de la adsorción de hidrógeno sobre polvo de cobre, a 25 °C, correspondiente a la figura a).

En la práctica, el cálculo se realiza con la isoterma BET y se hace uso de un proceso de adsorción física mejor que de datos de quimiadsorción, como son los de este ejemplo que sigue la isoterma de Langmuir. Pese a todo, el procedimiento de cálculo es equivalente.

Las áreas de la superficie de los adsorbentes estimadas con estos estudios de adsorción comunmente se aceptan como buenas, aunque sólo con valor aproximado. En la **Tabla II-2** se puede comprobar el grado de fluctuación de los resultados obtenidos, para un determinado adsorbente, al utilizar las isotermas de diferentes gases, y la **Tabla II-3** contiene los valores de las áreas características de algunos adsorbentes de uso bastante difundido.

Tabla II-2

Áreas superficiales estimadas en películas limpias de níquel a partir de isotermas de adsorción física de diferentes gases [O. Beeck y A.W.Ritchie, *Discuss. Faraday Soc.*, **8**, 159 (1950)]

Gas	área/molécula ($Å^2$)	v_m (moléculas)	área de película de 1 g de Ni (cm^2)
Kr	14,6	$6,15x10^{19}$	$9,0x10^4$
Kr	14,6	$5,85x10^{19}$	$8,6x10^4$
CH_4	15,7	$5,40x10^{19}$	$8,5x10^4$
n-C_4H_{10}	24,5	$3,48x10^{19}$	$8,5x10^4$

Como es lógico, en los adsorbentes existen ciertas situaciones especiales que afectan a su superficie y que conducen a complicar los resultados de los valores de sus áreas. La presencia de poros finos o capilares muy estrechos, por ejemplo, puede ser motivo de que un gas penetre hasta el seno del adsorbente, mientras que en otros gases, con moléculas de mayor tamaño, estos poros resultan impenetrables. En relación con esta situación, tiene interés recordar la existencia de sustancias a las que se llama "cribas moleculares", que normalmente suelen ser las zeolitas deshidratadas, las cuales poseen poros de tamaño suficientemente uniforme

para que sobre ellas se produzca adsorción, por ejemplo, de las moléculas alargadas de las parafinas normales, y no de las moléculas ramificadas de los otros isómeros de las mismas.

El empleo de los datos de quimiadsorción para la determinación de las áreas de las superficies de los adsorbentes, sólo puede realizarse si se acepta la hipótesis, muy discutible por cierto, de que el área de la superficie (activa) es la misma tanto para el gas con el que se haga la determinación, como para cualquier otro que pudiera utilizarse. En la práctica, es mucho más satisfactorio manejar la isoterma BET para deducir el área superficial, ya que la isoterma BET incluye también la adsorción cuando se forman capas múltiples.

Tabla II-3

Volúmenes de nitrógeno adsorbido para formar una monocapa y áreas específicas de varios catalizadores [P.Emmett "Catalysis", Reinhold, New York (1955)].

Adsorbente	Volumen de la monocapa (cm^3 en CNPT)	Área específica (cm^2g^{-1})
Cobre catalítico fundido	0,09	$0,39x10^4$
Catalizador 930,Fe, K_2O	0,14	$0,61x10^4$
Id. 931, Fe, Al_2O_3, K_2O	0,81	$3,5x10^4$
íd. 954, Fe, Al_2O_3	2,86	$12,4x10^4$
Gel de Cr_2O_3	53,3	$230x10^4$
Gel de sílice	116,2	$500x10^4$

46. Calores de adsorción integrales y diferenciales. Otros parámetros termodinámicos de la capa adsorbida

Cuando un átomo o molécula gaseosa se adsorbe sobre una superficie, se desprende calor; es decir, el proceso de adsorción es exotérmico. El calor desprendido se llama calor de adsorción total o integral ΔH_{ads}, medido para la adsorción de N moléculas, siendo proporcional al número de moléculas adsorbidas N, se puede relacionar con el calor de adsorción por molécula:

$$\Delta H_{ads} = N.q_{ads} \qquad [II\text{-}41]$$

Con frecuencia, interesa medir el calor de adsorción diferencial $(d\Delta H_{ads}/dN)_T$, que es el aumento de calor liberado por la adsorción de una cantidad de gas infinitesimal dN. Si q_{ads} es independiente de la cantidad de gas que ya está adsorbida en la superficie, el calor de adsorción diferencial lo es del recubrimiento superficial, condición también supuesta en la deducción de las ecuaciones de las isotermas [IIb-5], la de Langmuir y BET. En realidad, el calor de adsorción cambia con la cantidad de gas adsorbido, por las heterogeneidades de la superficie, en cuyo caso la diferenciación se expresará:

$$\Delta H_{ads}^{dif} = \left(\frac{d\,\Delta H_{ads}}{dN}\right)_T = q_{ads} + N\left(\frac{dq_{ads}}{dN}\right)_T \qquad [II\text{-}42]$$

Si el calor de adsorción diferencial ΔH_{ads}^{dif} se mide a temperatura constante, se llama calor de adsorción ***isotérmico*** o ***isostérico*** [J.H. de Boer, *"The Dynamical Character of Adsorption"*, Oxford University Press, New York (1968)].

Tanto el calor de adsorción diferencial como el integral se determinan a partir de isotermas de adsorción a diferentes temperaturas. A partir de los datos, se saben las presiones de equilibrio a las que se obtienen iguales recubrimientos a distintas temperaturas. El calor de adsorción diferencial correspondiente a un determinado recubrimiento se calcula a partir de la pendiente de la representación de log P (a Θ constante) frente a 1/T. La **Figura II-48** nos da la variación del calor de adsorción diferencial ΔH_{ads} con el grado de recubrimiento Θ. Las curvas de ΔH_{ads}^{dif} frente a Θ se pueden extrapolar a $\Theta \rightarrow 0$, obteniéndose q_{ads} que es una medida directa de la energía de interacción entre la molécula de gas y la superficie. Cuando el recubrimiento aumenta, el calor de adsorción puede aumentar o disminuir a causa de: 1) las interacciones entre las moléculas adsorbidas, y 2) la disponibilidad de puntos de adsorción en las superficies heterogéneas. A altos recubrimientos ($\Theta \geq 1$), el calor de adsorción se aproxima al calor de condensación (licuefacción) del gas adsorbido, indicando

que las fuerzas superficiales no desempeñan un papel relevante en las capas adsorbidas. A recubrimientos bajos, se observará que el calor de adsorción es varias veces mayor que el calor de licuefacción, debido a las fuerzas superficiales.

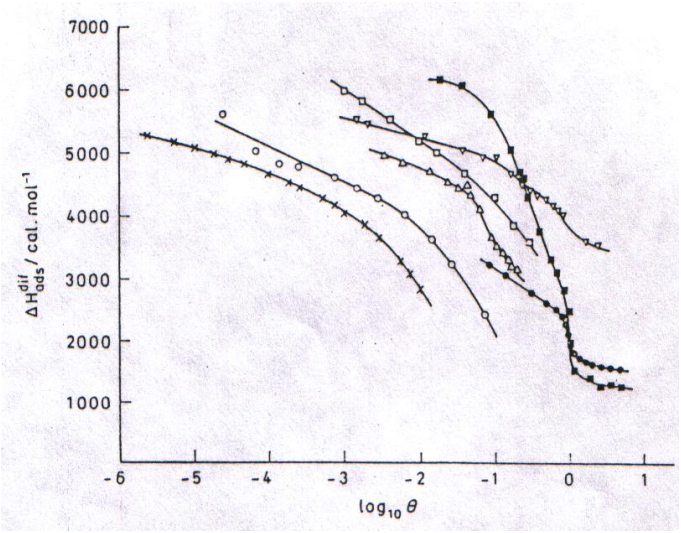


Fig. II-48. Calor de adsorción isotérmico en función del grado de recubrimiento, ■ nitrógeno sobre rutilo □, argón sobre rutilo ; ◊, xenón sobre circonio ; Δ criptón sobre circonio ; ●, nitrógeno sobre pyrex O, argón sobre pyrex ; X, argón sobre circonio.

El calor de adsorción isostérico, ΔH_{ads}^{dif}, para un determinado valor del recubrimiento, depende de la temperatura, si la capacidad calorífica del gas adsorbido sobre la superficie, c_s es diferente de la de la fase gaseosa, c_g (lo cual sucede en todos los casos, ya que hay una pérdida de un grado de libertad traslacional en la adsorción y una pérdida de los tres si se adsorbe en una monocapa localizada). La capacidad calorífica del gas adsorbido se expresa por:

$$c_s = c_g + \frac{\partial(\Delta H_{ads}^{dif}/n_s)}{\partial T} \qquad \text{[II-43]}$$

donde n_s es el número de moles del gas adsorbido. La entropía del gas adsorbido, S_s, se puede expresar por:

$$S_s = S_{T,Po} - \frac{\Delta H_{ads}/n_s}{T} - \frac{R}{n_s}\int_0^{n_s} \ln(P/P_o)\, dn_s \qquad \text{[II-44]}$$

donde $S_{T,Po}$ es la entropía del gas a la temperatura T y presión P_o; el segundo término de la derecha es la variación de la entropía de desorción completa del gas a la presión de equilibrio P, y el tercer término es la variación de entropía entre las condiciones de desorción en equilibrio (presión P) y a la presión de referencia P_o.

47.-Adsorción química

48. Introducción

Se ha visto antes que cuando el potencial de interacción atractivo entre el gas adsorbido y los átomos superficiales es muy fuerte pueden aparecer periodos de permanencia mayores que 10^{-2} s, para calores de adsorción ΔH_{ads} mayores que 63 kJ.mol^{-1}. En este caso, se pueden obtener grandes recubrimientos a 300 K o temperaturas superiores, incluso con pequeños flujos de gas ($\leq 10^{-3}$ Pa), según se desprende de la ecuación [IIb-2]. Se denomina ***quimisorción*** a la adsorción de gases que sufren interacción fuerte con la superficie (ΔH_{ads} > 63 kJ.mol^{-1}). Una buena parte de los estudios de interacciones gas-superficie y muchas reacciones químicas superficiales se orientan hacia la investigación de la estructura, termodinámica y propiedades eléctricas de la capa quimisorbida. Estas propiedades proporcionan información sobre la naturaleza del enlace químico superficial entre las moléculas del gas adsorbido y los átomos de la superficie sólida. Puesto que las reacciones superficiales entre gases tienen lugar preferentemente en estado adsorbido, la investigación de la capa quimisorbida conducirá a un mejor conocimiento de las reacciones químicas superficiales.

En la quimisorción sólo son posibles las capas monomoleculares. Es un proceso específico que puede requerir una energía de activación, y puede ser, por tanto, relativamente lenta y no fácilmente reversible. La diferencia entre la adsorción física y la quimisorción viene ilustrada por las curvas de energía-potencial que se muestran en la **Figura II-49**. La curva P representa la interacción de van der Waals entre la superficie adsorbente y la molécula adsorbida. A distancias pequeñas, la atracción de van der Waals se convierte en repulsión (repulsión de Born), debido a un solapamiento de las nubes electrónicas. La curva C representa la formación de un enlace químico entre la superficie adsorbente y la molécula adsorbida. El punto en que se cortan las curvas P y C determina la energía de activación de la quimisorción.

A temperaturas bajas, la velocidad de quimisorción puede ser tan lenta que, en la práctica, sólo se observa adsorción física. Un gas puede adsorberse físicamente al principio y después reaccionar lentamente con el sólido para formar una capa quimisorbida. La adsorción física en multicapa puede tener lugar encima de una monocapa quimisorbida.

La **Figura II-50** muestra cómo varía la cantidad de gas adsorbido por un sólido en función de la temperatura para una presión dada. La curva (a) representa el equilibrio de adsorción física y la curva (b) el equilibrio de quimisorción. La magnitud de la adsorción a temperaturas a las cuales la velocidad de quimisorción es lenta, pero no despreciable, está representada por una curva que no es de equilibrio, tal como (c), cuya localización depende del tiempo que se ha dejado equilibrar el sistema.

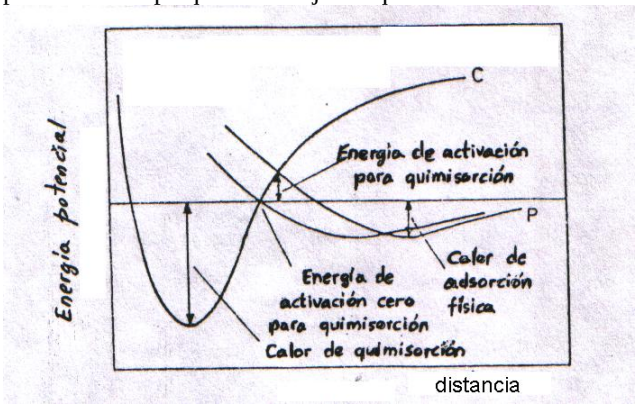


Fig.II-49. Curvas de energía potencial para adsorción física y quimisorción.

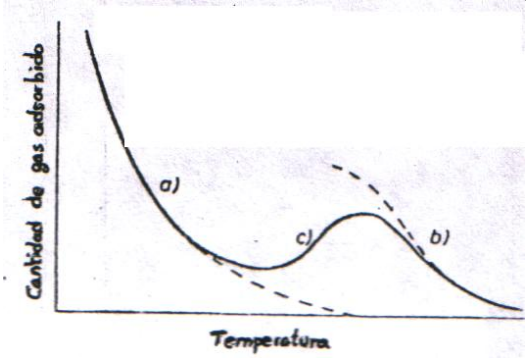


Fig. II-50. Isobara de adsorción esquemática que indica la transición entre adsorción física y quimisorción.

49.-Isotermas de adsorción de gases quimisorbidos

Durante la quimisorción de gases se obtienen recubrimientos en monocapas, cuando se trabaja a muy bajas presiones ($< 10^{-3}$ Pa), que hasta hace poco era el límite de presiones exigido por las condiciones experimentales. Sin embargo, la mayor parte de las isotermas de gases quimisorbidos se ha realizado a recubrimientos altos [D.O. Hayward y B.M.W. Trapnell, *"Chemisoption"*, Butterworths, London (1964)]. Algunos sistemas de los estudiados obedecen a la isoterma de Langmuir (tales como la adsorción del H_2 sobre Cu), pero hay muchos sistemas que no la siguen. La dependencia del recubrimiento con la temperatura revela que el calor de adsorción diferencial disminuye al aumentar el recubrimiento; en algunos casos, esta dependencia es casi lineal. La representación del calor de quimisorción diferencial **(Fig. II-30**) del H_2 sobre algunos metales indica de forma clara esta variación. Puesto que una de las suposiciones de la isoterma de Langmuir es la constancia del calor de adsorción con el recubrimiento, esta simple expresión no puede aplicarse a los procesos que ahora nos ocupan. En la mayor parte de los procesos de quimisorción, el calor de adsorción tiende a decrecer con el recubrimiento, debido a la interacción repulsiva entre las moléculas de adsorbato, que se

colocan muy próximas unas a otras. Supongamos que el calor de quimisorción ΔH_{ads} disminuye según una función lineal del recubrimiento, que se pueda expresar por:

$$\Delta H_{ads}^{dif} = \Delta H_{ads(\Theta = 0)}(1 - a\Theta) \qquad \text{(II-45)}$$

donde $\Delta H_{ads(\Theta = 0)}$ es el calor de quimisorción a recubrimiento cero y a es una constante de proporcionalidad. Ahora se modifica la isoterma de Langmuir de acuerdo con [II-45]. La ecuación [II-39] se puede escribir de la forma:

$$\frac{\Theta}{1 - \Theta} = \frac{1}{\sigma_o} F\tau \qquad \text{[II-46]}$$

o, teniendo en cuenta [II-36],

$$\frac{\Theta}{1 - \Theta} = AP \exp (\Delta H_{ads}/RT) \qquad \text{[II-47]}$$

donde $A = N_A(2\pi MRT)^{-1/2}\tau_o\sigma_o^{-1}$. La sustitución de [II-45] en [II-47] nos lleva a

$$\frac{\Theta}{1 - \Theta} = AP \exp (\Delta H_{ads(\Theta = 0)}(1 - a\Theta)/RT) \qquad \text{[II-48]}$$

poniéndola en forma logarítmica

$$\ln P = \ln [\Theta/(1 - \Theta)] - \ln A_o + \frac{\Delta H_{ads(\Theta = 0)} a\Theta}{RT} \qquad \text{[II-49]}$$

donde $A_o = A \exp (\Delta H_{ads(\Theta = 0)}/RT)$ es independiente del recubrimiento. En eI intervalo $\Theta = 0{,}1 - 0{,}9$ que es el más accesible en los procesos de quimisorción, el término $\ln [\Theta/(1 - \Theta)]$ varía muy lentamente con Θ (es nulo a $\Theta = 0{,}5$). Para las quimisorciones que estén caracterizadas por una fuerte interacción potencial ($\Delta H_{ads} >> RT$), el tercer término de [II-44] es el dominante. En este caso se puede escribir, para dicho intervalo:

$$\Theta \approx \frac{RT}{\Delta H_{ads(\Theta = 0)} a} \ln A_o P \qquad \text{[II-50]}$$

Esta isoterma, que predice la variación lineal de Θ con ln P, es la ***isoterma de Temkin*** [S. Brunauer, K.S. Love y R.G. Keenan, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 751 (1942)]. Esta ecuación no es aplicable a bajos recubrimientos ($0{,}1 > \Theta > 0{,}9$), ni siquiera cuando el calor de adsorción varíe linealmente con el recubrimiento, porque en estos casos el término $\ln [\Theta/(1 - \Theta)]$ no es despreciable. Sin embargo, a recubrimientos medios esta ecuación explica muy bien la quimisorción de muchos gases (H_2 sobre W; N_2 o H_2 sobre Fe, etc.).

Otra ecuación utilizada eon frecuencia es la ***isoterma de Freundlich***[53], que supone una caída logarítmica del calor de quimisorción [$\Delta H_{ads}^{dif} \approx - \Delta H_{ads(\Theta = 0)} \ln \Theta$]. Es de la forma:

$$v = cP^{1/n} \qquad \text{[II-51]}$$

donde c y n son constantes que dependen de T; n es siempre mayor que la unidad y es un parámetro característico del sistema gas-superficie. Aunque apareció como una isoterma empírica de dos parámetros, se puede obtener mediante un desarrollo riguroso de la quimisorción en una superficie heterogénea para ciertas distribuciones de los distintos tipos de puntos de adsorción [C. Riviere en *"Solid State Surface Science"*, M. Greene, Ed., Dekker, New York (1970) - F.C. Tompkins, en *"Gas-Solid Interface"*, E.A. Flood, Ed., Dekker, New York (1967)]. Se observará que la función logarítmica supuesta, $\Delta H_{ads}^{dif} = f(\ln \Theta)$, no puede seguirse en las proximidades de $\Theta = 0$, puesto que ΔH_{ads} no puede valer infinito a bajos recubrimientos.

50. Calor de quimisorción

Los valores obtenidos para el calor de quimisorción son, en general, menos reproducibles que los logrados en la adsorción física. Debido a que se obtienen altos recubrimientos, incluso a bajas presiones, es difícil determinar el calor inicial de quimisorción [$\Delta H_{ads(\Theta \to 0)}$]. Además, a causa de las fuertes interacciones

adsorbato-sustrato y adsorbato-adsorbato, los calores de quimisorción dependen notablemente de la estructura superficial del sustrato (distribución de puntos de adsorción) y del recubrimiento superficial. Los calores de quimisorción pueden variar entre 62,7 y 837 kJ/mol, mientras que los calores de adsorción física están comprendidos en el intervalo 8-62,7 kJ/mol. De la misma forma que para la adsorción física, la calorimetría, volumetría y otras técnicas pueden servir para proporcionar datos del calor integral e isotérmico de quimisorción. El calor isotérmico ΔH_{ads}^{dif} en función del recubrimiento Θ, proporciona una detallada información de la naturaleza de la quimisorción. Los calores integrales, que tienen el sentido de valores medios en un intervalo de quimisorción, son generalmente menores que los isotérmicos a $\Theta \rightarrow 0$, puesto que el calor de quimisorción decrece al aumentar el recubrimiento. En la **Tabla II-4** se dan los valores del calor integral de adsorción del O_2, H_2, CO y N_2 sobre algunas superficies metálicas.

Tabla II-4
Calores de quimisorción de O_2, H_2, CO y N_2 sobre algunas superficies metálicas.

Gas	Superficie	ΔH_{ads} (KJ/mol)
O_2	W	812
	Mo	720
	Rh	494
	Pd	280
	Pt	293
H_2	Ta	188
	W	188
	Cr	188
	Mo	167
	Ni	126
	Fe	134
	Rh	117
	Pd	109
	Mn	71
N_2	W	397
	Ta	586
	Fe	293
CO	Ti	640
	W	343
	Ni	176
	Fe	192

51.- Desorción flash

Una de las técnicas más utilizadas para determinar la concentración superficial de moléculas adsorbidas y sus calores de adsorción consiste en registrar los cambios de presión durante la desorción producida calentando la superficie. En un experimento tipo, la muestra se calienta rápidamente (flash) (10^2-10^3 grados/s) y se registra la presión de la cámara de reacción (volumen V) en función del tiempo [P.A.Redhead, *Vacuum*, **12**, 203 (1962)] . Suponiendo ue durante la desorción flash no se produce readsorción, la velocidad de desorción, F(t) (moléculas.cm^2s^{-1}), de una superficie de área A está dada por

$$\frac{A}{kV} F(t) = \frac{P - P_o}{\tau_c} + \frac{dP}{dt} \qquad \text{[II-52]}$$

donde P es la presión alcanzada desde la presión de partida P_o, anterior al flash; τ_c es el periodo medio de permanencia del átomo gaseoso en la cámara de reacción (τ_c = volumen/velocidad de extracción de gases), y k es una constante. El primer término de [II-52] se debe a la desorción de las moléculas: el primer sumando del segundo término es la velocidad de extracción de gases de la cámara de reacción, y el segundo sumando es la derivada de la presión con el tiempo. Cuando la velocidad de extracción es grande y los gases abandonan rápidamente la cámara ($\tau_c \rightarrow 0$), la ecuación [II-52] se reduce a

$$\frac{A}{kV} F(t) \approx \frac{P - P_o}{\tau_c}$$

es decir, la velocidad de desorción es proporcional al cambio de presión. Para velocidades mínimas de extracción de gases ($\tau_c \to \infty$) se puede suponer, si la velocidad del flash es pequeña en comparación con τ_c, que la velocidad de desorción es proporcional a dP/dt. La velocidad de desorción es una función de la temperatura y puede ser medida directamente, si se cumple una de estas dos aproximaciones. A partir de los datos, se obtendrá la energía de activación de la desorción ΔH^*_{des}. Quizá el resultado más importante de la desorción flash sea la demostración de que cada tipo de molécula puede tener algunos valores discretos de su energía de activación en el proceso de desorción. Esto indica la presencia de enlaces en la superficie que unen a las moléculas adsorbidas con diferentes energías de enlace [G. Erlich, *J. Chem. Phys.*, **36**, 1171 (1962)]. Se observa con frecuencia el intercambio entre moléculas de estados distintos [H.R. Han y L.D. Schmidt, *J. Phys. Chem.*, **75**, 227 (1971) - P.W. Tamm y L.D. Schmidt, *J. Chem. Phys.*, **54**, 4775 (1971) - *id*., **52**, 1150 (1970)]. En otros gases, con energías de enlace múltiples, no se han conocido las cantidades correspondientes a cada estado energético en el equilibrio. Puede darse el caso de existir estados de enlace múltiples sobre una cara del cristal y un único estado de enlace sobre otra cara del mismo cristal, y para la adsorción del mismo gas [A.E. Morgan y G.A. Somorjai, *J. Chem. Phys.*, **51**, 3309 (1964) - *Surface Sci*., **12**, 405 (1968)].

También se ha utilizado la desorción flash para medir el recubrimiento superficial. Además, se pueden estimar con precisión las probabilidades de adhesión de los gases a partir de las velocidades de desorción, cuando se registran en función del tiempo [H.R. Han y L.D. Schmidt, *J. Phys. Chem.*, **75**, 227 (1971) - P.W. Tamm y L.D. Schmidt, *J. Chem. Phys.*, **54**, 4775 (1971) - *id*., **52**, 1150 (1970)].

52. Naturaleza del estado adsorbido.

La adsorción física consiste en la unión de las moléculas a la superficie del adsorbente por fuerzas que son, esencialmente, del tipo de van der Waals y es de suponer que las moléculas de la capa adsorbida se perturban tan sólo en la misma forma y extensión que las moléculas de un gas, cuando se condensa y pasa al estado líquido.

La quimiadsorción, por el contrario, es evidente quc provoca cambios más profundos en la distribución electrónica y en la forma de enlazar las moléculas adsorbidas. Gran parte de la importancia que en la actualidad tiene la adsorción y la catálisis heterogénea se centra alrededor del mecanismo por el cual las moléculas de un gas se unen a un sólido para dar lugar a su adsorción química. Algunas de las ideas que ya se han adelantado, y parte de las experiencias que se han realizado, han servido de apoyo a las ideas que se van a exponer a continuación.

El empleo de la palabra *quimiadsorción* implica que la unión de las moléculas del gas al sólido se produce con la formación de enlaces químicos normales, esto es. que estos enlaces se pueden considerar como auténticos enlaces iónicos o covalentes. Esta es una hipótesis aplicable a muchos sistemas, aunque, por ejemplo, es necesario explicar el papel que desempeña el gas electrónico de un metal en la formación de enlaces con los grupos superficiales, lo que no tiene contrapartida directa en los sistemas químicos sencillos. Sin embargo, aparecen momentos dipolares superficiales que en la adsorción del vapor de Na sobre tungsteno conducen a una capa superficial de iones Na^+ unidos al tungsteno de una forma que es comparable a los enlaces iónicos corrientes. De forma análoga, el espectro infrarrojo del monóxido de carbono adsorbido sobre platino indica que no se ha producido variación esencial en la naturaleza del enlace CO, y por esto es por lo que se supone que los enlaces se disponen según el esquema

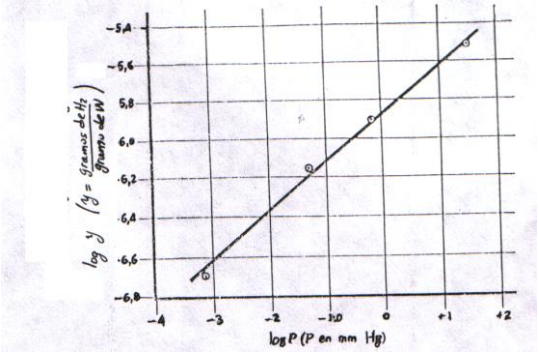
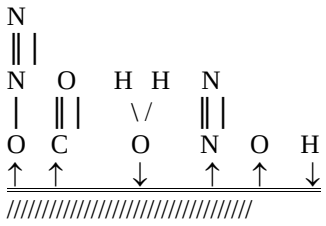


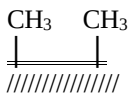
Fig. II-51. Representación gráfica según la isoterma de Freundlich de los datos de adsorción del H_2 sobre tungsteno a 400ºC. [W. G. Frankenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**:1827 (1944).]

El movimiento de los electrones cuando la adsorción es de esta forma se puede estudiar midiendo las propiedades magnéticas del metal dividido en partículas de muy pequeño tamaño, en función de la cantidad de gas adsorbido. Los estudios de los compuestos de coordinación por medidas magnéticas revelan el número de electrones no compensados del átomo metálico. De la misma forma, las propiedades magnéticas de una partícula metálica dependen del número total de electrones no compensados. Si las moléculas adsorbidas pueden ceder electrones de sus orbitales d parcialmente ocupados, o los pueden ceder las bandas d del metal, la susceptibilidad magnética puede disminuir o aumentar. A partir de estas medidas Selwood ha caracterizado los siguientes tránsitos electrónicos al adsorberse distintas especies sobre níquel metálico:

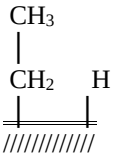


Estos resultados destacan que la adsorción, al menos, es un fenómeno tan complicado como la formación de un enlace químico y que los cambios en la distribución en los electrones, que es frecuente encontrar en los sistemas químicos homogéneos, puede aparecer también en la unión de las moléculas en la superficie del adsorbente.

La adsorción de los hidrocarburos saturados y del hidrógeno presenta otro problema, porque estas moléculas no tienen puestos donde formar nuevos enlaces químicos. En primer lugar, a partir del estudio de ciertas reacciones de intercambio isotópico, como el paso de una mezcla de deuterio e hidrógeno sobre un adsorbente, se deduce que la reacción tiene lugar por un mecanismo de disociación de las moléculas que se adsorben. Por ejemplo, el etano C_2H_6 se puede suponer que se adsorbe en la forma



o en la forma



se admite porque pueden existir reacciones de intercambio con deuterio, si se adsorbe una mezcla de etano y D_2.

De particular interés en estrecha relación con estos resultados, son aquellos que han confirmado que el ciclopentano y un exceso de D_2 tienden a formar, a baja temperatura y sobre un adsorbente adecuado, casi exclusivamente el producto de intercambio $C_5H_5D_5$; en lugar de otro producto más o menos deuterizado. Esto justifica por qué se representa esquemáticamente la molécula adsorbida como si su plano pentagonal estuviese pegado sobre la superficie del catalizador, lo que requiere la ruptura de cinco enlaces C-H para formar las uniones con el adsorbente y, por ello, se comprende que en la reacción de intercambio se sustituyan cinco átomos de deuterio.

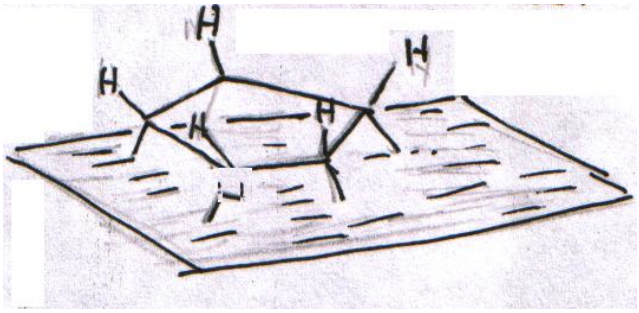


Figura II-52: adsorción del ciclopentano por una de sus caras al adsorbente.

No se ha podido formular un principio general acerca de la naturaleza del enlace dc adsorción, válido para cualquier gas sobre cualquier adsorbente, ya que todo parece indicar que es necesario considerar en este problema una gran variedad de matices. No sólo se deben tener en cuenta las características de la superficie del adsorbente, sino también la reserva o defecto electrónico que pueda existir en el sólido. De todo esto parece quedar claro que la quimiadsorción engloba una gran variedad de reacciones químicas y que estas reacciones no pueden comprenderse con sólo uno o unos pocos procesos sencillos.

Capítulo III

INTERFASES CONDENSADAS.

1.-FENÓMENOS DE HUMECTACIÓN

Las regularidades de los fenómenos superficiales examinadas en los capítulos anteriores, características para los sistemas uni y bicomponentes en los límites de separación de las fases condensadas con el vapor propio (o con el aire) son aplicables, en muchos aspectos, también a los límites de separación entre dos fases condensadas: dos líquidos; líquido y fase sólida o dos fases sólidas. Al mismo tiempo, estos límites presentan también una serie de peculiaridades relacionadas, ante todo, con el hecho de que las interacciones moleculares en éstos resultan parcialmente compensadas, porque el grado de saturación de las fuerzas superficiales es determinado por la similitud de las moléculas de las fases en contacto. La adsorción de las sustancias tensioactivas en tales interfases puede rebajar muy fuertemente su energía superficial, circunstancia de gran valor en relación con la función que las sustancias tensioactivas desempeñan en la formación y la destrucción de los sistemas dispersos.

La intensidad de las interacciones moleculares en los límites de separación de las fases condensadas es uno de los factores principales que determinan las condiciones de humectación (mojadura) y esparcimiento, de los procesos que forman la base de un gran número de importantes aplicaciones tecnológicas, por ejemplo, del enriquecimiento de minerales por flotación y de separación de minerales. La posibilidad de cambiar las propiedades de las interfases mediante la introducción de sustancias tensioactivas permite gobernar finamente estos procesos.

2.**Límites de separación entre las fases condensadas en sistemas bicomponentes**

3.-Efecto de la presión

En la descripción de los fenómenos de adsorción en el límite de separación entre un líquido bicomponente y su vapor (o el aire), la atención principal se ha prestado a la influencia que la composición de la fase líquida ejerce en las propiedades de su superficie y en la estructura de la capa de adsorción. Hablando en general, en este caso no se ha tomado en consideración el hecho de que en el sistema bicomponente solución - vapor en equilibrio con ésta (en ausencia de aire), la variación de la composición de la solución conduce a la variación de la presión del vapor, es decir, de la presión total en el sistema. Semejante enfoque simplificado, aplicado al límite de separación entre la solución y el vapor resulta plenamente justificado si la variación de la presión de vapor sobre la disolución no es grande y no ejerce una influencia notable en las propiedades de la superficie de separación de las fases. La presencia en el sistema de aire o de otro gas no susceptible de adsorción en la práctica tampoco influye en las propiedades de la superficie; esta circunstancia ofrece la posibilidad de comparar las propiedades de soluciones de diferente composición a la misma presión externa, considerando el sistema tricomponente solvente-soluto -aire como bicomponente.

A diferencia de ello, en los sistemas bicomponentes que contienen dos fases condensadas (dos líquidos, líquido y sólido o dos fases sólidas), en condiciones de equilibrio, a presión y temperatura constantes, las composiciones de las fases en contacto mutuamente saturadas están determinadas de modo estricto y corresponden a los diagramas de estado de los respectivos sistemas. La influencia de la presión sobre las condiciones de equilibrio de los sistemas que incluyen sólo fases condensadas y sobre las propiedades de las superficies de separación en tales sistemas se hace perceptible únicamente a presiones altas y no se tomará en consideración en lo que sigue.

4.-Efecto de la temperatura

De este modo, como parámetro variable principal en el estudio del límite de separación entre las fases condensadas en los sistemas bicomponentes interviene la temperatura, lo que, en cierto sentido, acerca tales límites de separación de las fases con la superficie líquido - vapor (o sólido - vapor) en el sistema unicomponente. Siguiendo aproximadamente el mismo camino, que el elegido en el capítulo I, se analiza la naturaleza de la dependencia de la tensión superficial de los límites de separación entre las fases condensadas con la temperatura, así como la relación entre la tensión superficial y el carácter de las interacciones moleculares de los componentes en la interfase.

Una diferencia importante entre los límites de separación de las fases condensadas y la superficie líquido - vapor en un sistema unicomponente consiste en que en los sistemas bicomponentes la derivada de la tensión interfasial con respecto a la temperatura puede ser tanto positiva, como negativa y hasta cambiar de signo durante la variación de la temperatura. De modo aproximado, se puede considerar que, al igual que en un sistema unicomponente, la magnitud $-d\sigma/dT = \eta$ representa la condensación de la entropía en la superficie de ruptura (es decir, el exceso de entropía por unidad de superficie, comparado con la entropía del interior de la fase). Para el límite de separación de las fases condensadas la condensación de la entropía en la superficie, dependiendo de la naturaleza química de las fases en contacto y de la temperatura, puede ser no solamente positiva (como en los sistemas unicomponentes), sino también negativa. Este factor se manifiesta de modo especialmente característico para los límites de separación entre dos soluciones líquidas mutuamente saturadas.

En un sistema bicomponente líquido - líquido, a diferencia de un sistema líquido - vapor, puede existir no sólo una temperatura crítica de mezclado superior, sino también una inferior. Existen sistemas con temperatura crítica superior (del tipo agua -fenol), con temperatura crítica inferior (agua - etilamina) y con dos temperaturas críticas y una zona cerrada de existencia de sistemas bicomponentes (agua - nicotina). Un acercamiento ilimitado de las composiciones de las fases en contacto (expresadas, por ejemplo, en fracción molar x de uno de los componentes; **Fig. III-1)** en las proximidades de la temperatura crítica tanto para los sistemas líquido-vapor, como para los sistemas líquido - líquido, provoca la caída de la tensión superficial hasta valores muy pequeños.

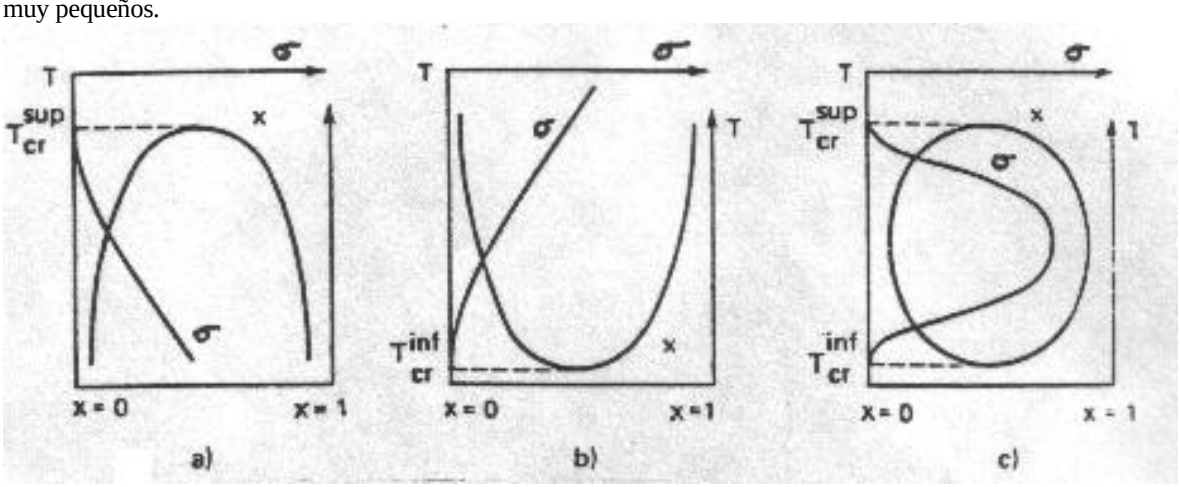


Figura III-1.-La tensión interfasial (σ) en función de la composición de las fases en contacto y la temperatura T, para un sistema bifásico bicomponente con temperaturas críticas de mezclado superior (a), e inferior (b), y una zona cerrada de segregación en dos fases (c).

Para sistemas con una temperatura crítica superior T^{sup}_{cr} la tensión superficial disminuye con el aumento de la temperatura, y la condensación de la entropía η en la capa superficial es positiva (véase la **fig. III-1, a**). Para sistemas con una temperatura crítica inferior T^{inf}_{cr} (véase la **Fig. III-1, b**) se observa un aumento de la tensión interfasial por encima de la temperatura de segregación del sistema en dos fases y, entonces, la magnitud η es negativa; este hecho es testimonio de la fuerte orientación mutua de las moléculas en la capa superficial debido a la existencia entre éstas de enlaces dirigidos, por ejemplo, de hidrógeno. Los sistemas con una zona cerrada de segregación en dos fases (véase la **Fig. III-1, c**) corresponden a una dependencia de la tensión superficial con temperatura que tiene un máximo; la magnitud σ tiende a cero tanto cerca de la temperatura crítica superior, como cerca de la temperatura crítica inferior. En este caso, a temperaturas bajas - hasta la tensión superficial máxima- la condensación de la entropía en la capa superficial es negativa (una fuerte orientación mutua de las moléculas), y a temperaturas más altas la misma es positiva, hecho que puede relacionarse con la destrucción de los enlaces dirigidos cuando se eleva la temperatura (por ejemplo, con la deshidratación de las moléculas, para los sistemas que contienen agua).

Esta orientación fuerte de las moléculas puede manifestarse también en la interfase líquido - sólido, incluyendo el caso de una débil solubilidad mutua de los componentes (cuando ambas fases, prácticamente, son unicomponentes). En algunos sistemas, por ejemplo, para el agua en la superficie del cuarzo, estas capas estructuradas pueden tener un espesor correspondiente a varias distancias intermoleculares y más (*agua vecinal*). La formación de capas con una estructura distinta a la de la sustancia en el volumen de la fase es de gran importancia para la estabilidad dc los sistemas dispersos (véase el capítulo IX). Análogamente a como esto tiene lugar para el límite de separación de dos líquidos, la tensión interfasial en la superficie de separación entre el líquido y el sólido, puede tanto disminuir como aumentar en función de la temperatura, pero debido a la

dificultad que presenta la medición de la tensión superficial de estas superficies tales investigaciones no se han efectuado.

5.-Trabajo de adhesión

La superficie de separación entre dos fases sólidas se asemeja por su estructura a los bordes de los granos en los sólidos unicomponentes. La principal diferencia consiste en que el borde (o límite) de grano en un policristal, por principio, carece de equilibrio termodinámieo, mientras que el límite de separación de dos fases sólidas heterogéneas puede estar en equilibrio, a pesar de que debido a las dificultades cinéticas relacionadas eon la pequeña velocidad de los procesos de difusión en los sólidos con frecuencia no se alcanza este estado de equilibrio.

Para analizar la relación que existe entre la energía del límite de separación y el carácter de interacción de las moléculas de los dos componentes que forman el sistema, se introducirá, siguiendo a Dupré, la magnitud W_a, denominada ***trabajo o energía de adhesión;*** por analogía con el trabajo de cohesión W_{coh} (véase el capítulo I) esta magnitud se define como trabajo de la separación isotérmica de dos fases condensadas a lo largo de la interfase de área unidad. En esta separación se forman superficies de separación libres de ambas fases condensadas con el gas, que tienen las energías σ_1 y σ_2, y desaparece la superficie interfasial con la energía σ_{12} (**Fig. III-2**), por consiguiente,

$$W_a = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12} \qquad \text{(III-1)}$$

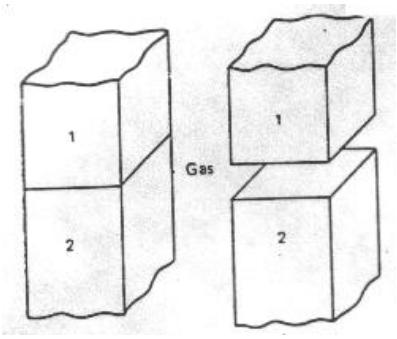


Figura III-2.- Esquema referente a la determinación de la energía de adhesión W_a.

La magnitud W_a caracteriza la afinidad de las fases en contacto, es decir, el grado de saturación de las fuerzas superficiales no compensadas durante el contacto; por el contrario, la energía interfacial σ_{12} determina la intensidad de las interacciones no compensadas residuales en el límite de separación de las fases condensadas. Examínese el caso límite en que los componentes A y B (A es el formador de la fase 1, y B, de la fase 2) en la práctica son mutuamente insolubles (**Fig. III-3, a)**.

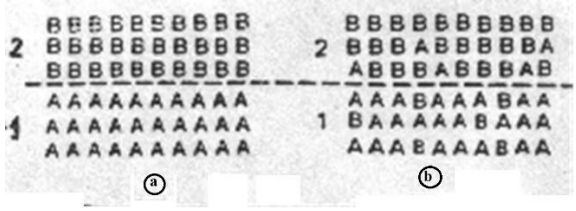


Figura III-3.- Composición de las fases y de la capa interfasial en los casos de inmiscibilidad total (a) y miscibilidad parcial (b) de los componentes A y B que forman las fases 1 y 2.

Supóngase que ambas fases tienen estructura similar, o sea, tienen los átomos o moléculas de las mismas dimensiones y valores iguales del número de coordinación $Z_A = Z_B = Z$ y del número de enlaces $Z_s n_s$ en la sección unidad (véase el Capítulo I). En este caso, en la aproximación que tiene en cuenta tan sólo las interacciones con los vecinos más cercanos, el trabajo de adhesión W_a está relacionado con la energía de interacción de los átomos (moléculas) diferentes u_{AB} mediante la expresión (parecida a la I-14):

$$W_a = W_{AB} = - u_{AB} Z_s n_s \qquad \text{(III-2)}$$

La energía interfasial σ_{12} puede calcularse como suma de energías superficiales de las fases, restando el trabajo de adhesión. En el caso más simple que examinamos, teniendo en cuenta las expresiones del tipo (I-14) para el trabajo de cohesión de las dos fases, esta energía es igual a

$$\sigma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - W_a = \frac{1}{2} Z_s n_s(-u_{AA} - u_{BB} + 2u_{AB}) = \frac{Z_s}{Z} n_s u_0 \qquad \text{(III-3)}$$

donde u_{AA} y u_{BB} son las energías de interacción entre átomos (moléculas) iguales. La magnitud u_o igual a

$$u_0 = Z[u_{AB} - 0{,}5(u_{AA} + u_{BB})] \qquad \text{(III-4)}$$

se denomina ***energía de mezclado*** de los componentes; esta magnitud determina su miscibilidad mutua y puede evaluarse a partir de la forma del diagrama de estado del sistema bicomponente.

Para una considerable miscibilidad mutua de los componentes la energía en exceso σ constante la interfase disminuye. Esta disminución está relacionada, en primer término, con el hecho de que en la interfase parte de los enlaces del tipo A-B son sustituidos por enlaces A-A y B-B, en segundo término, con que en los volúmenes de las fases la proporción de los enlaces A-B aumenta (véase la **fig. III-3, b**). En este caso la densidad de energía en la capa superficial disminuye, mientras que en el volumen puede aumentar; como resultado, el exceso de esta densidad, o sea, la energía superficial σ, disminuye.

El examen aproximado para un modelo elemental de la variación en escalón de la composición en el plano de la superficie divisoria desde la fracción molar x' del componente A en la fase 1, hasta su fracción molar x'' en la fase 2 demuestra que en este caso en la expresión (III-3) entra un factor del tipo $(x' - x'')^2$ que es determinado por la diferencia de las composiciones de las fases en contacto. Sin embargo se debe tener en cuenta que la expresión (III-3), al igual que las expresiones (I-14) y (I-15)

$$\text{I-14: } \sigma = \frac{W_{coh}}{2} \approx \frac{1}{2} n_s Z_s \left| u_{11} \right| ; \quad \text{I-15: } \sigma \approx \frac{H}{(V_{mol})^{2/3}(N_A)^{1/3}} \cdot \frac{Z_s}{Z}$$

$$H = -\Delta U \approx -\frac{1}{2} Z N_A u_{11}$$

insertadas en el capítulo I, sólo de un modo muy aproximado corresponde a la tensión superficial σ; en esencia, estas relaciones reflejan, más bien, la condensación de la energía total en la capa superficial ε; la consideración de la condensación de la entropía en la superficie de separación de las fases puede cambiar el resultado, por ejemplo, llevar a una dependencia del tipo σ_{12} proporcional a $(x' - x'')^3$.

El análisis aproximado que se ha expuesto se refería, hablando en general, a la superficie de separación entre dos fases sólidas; es también válido para los límites de separación entre dos líquidos, así como entre un líquido y una fase sólida.

Como se ha señalado antes, el acercamiento de las composiciones de las fases en contacto en la zona crítica provoca la disminución de la tensión superficial de la interfase hasta valores muy pequeños para los cuales es posible la aparición espontánea de sistemas coloidales liófilos termodinámicamente estables (véase el capítulo VIII).

6.-Interpretación molecular de la tensión interfasial

Al igual que para los sistemas unicomponentes, en la magnitud σ se puede destacar la componente "no específica" (dispersiva) de dispersión σ^d y la componente no dispersiva σ^n que es determinada por el tipo de interacciones moleculares en las fases adyacentes. La componente de dispersión de la energía superficial del límite de separación de las fases condensadas se describe de forma aproximada por la expresión (similar a la I-22)

$$\text{I-22: } \frac{W_{coh}}{2} = \sigma = -\frac{U_{moléc}(b)}{2} \approx \frac{A_{11}}{24\pi b^2}$$

en que, al igual que en (III-3) se toman en consideración en forma aditiva, las interacciones de las moléculas A con A, B con B y A con B, definidas por las correspondientes constantes de Hamaker A_A, A_B y A_{AB}:

$$\sigma^d_{12} = \frac{A_A + A_B - 2A_{AB}}{24\pi b^2} = \frac{A^*}{24\pi b^2} \qquad \text{(III-5)}$$

donde b es la distancia intermolecular eficaz.

La magnitud A^* igual a

$$A^* = A_A + A_B - 2A_{AB} \quad \text{(III-6)}$$

lleva el nombre *de **constante compleja de Hamaker***. La constante de Hamaker A_{AB} que describe la interacción entre moléculas diferentes es proporcional ($\propto$) a la polarizabilidad α_{molec} y a la concentración n de las moléculas A y B. Si en estas condiciones son próximos los potenciales de ionización de las moléculas A y B, entonces es válida la aproximación utilizada con frecuencia:

$$A_{AB} \propto \alpha_A \alpha_B n_A n_B \propto \sqrt{A_A A_B}$$

es decir, la constante de Hamaker que corresponde a la interacción de moléculas diferentes se acerca a la media geométrica de las constantes de Hamaker para moléculas iguales. Por esta razón

$$A^* = A_A + A_B - 2\sqrt{A_A A_B} = (\sqrt{A_A} - \sqrt{A_B})^2 \quad \text{(III- 7).}$$

Entonces,

$$\sigma^d_{12} \approx (\sqrt{\sigma^d_1} - \sqrt{\sigma^d_2})^2 \quad \text{(III-8)}$$

Debido a ello, la energía libre superficial total del límite de separación de las fases condensadas, de acuerdo con Fowkes, puede representarse en la siguiente forma:

$$\sigma_{12} \approx (\sqrt{\sigma^d_1} - \sqrt{\sigma^d_2})^2 + \sigma^n_{12} \quad \text{(III-9)}$$

La relación entre las componentes dispersiva y no dispersiva de la energía superficial depende de la naturaleza de las fases en contacto. Si ambas fases son no polares, la componente no dispersiva σ^n de la energía superficial es aproximadamente cero, y la energía interfasial se define por la relación (III-8). Se pueden evaluar las magnitudes de las componentes dispersiva y no dispersiva de la tensión superficial basándose en el estudio de la humectación de los sólidos por los líquidos (véase el punto 12 y sgtes.).

Regla de Antónov

Para los límites entre dos líquidos, con frecuencia resulta válida la regla empírica de Antónov que dice que la energía interfasial σ_{12} es igual a la diferencia entre la tensión superficial del líquido más polar σ_1 y la del menos polar σ_2:

$$\sigma_{12} = \sigma_1 - \sigma_2 \quad \text{(III-10)}$$

Aquí se debe tener presente que para líquidos mutuamente miscibles, las magnitudes σ_1 y σ_2 se refieren a sus soluciones saturadas (fases conjugadas); este hecho es de especial importancia para el líquido más polar, poque su tensión superficial puede disminuir mucho por la disolución del componente menos polar, que por esta causa es tensioactivo. La **Tabla III-1** ilustra la aplicabilidad de la regla de Antónov a distintos sistemas de líquidos orgánicos con su disolución acuosa; se advierte que esta regla se cumple con una precisión muy alta. La confrontación de la relación (III-10) que caracteriza la regla de Antónov con la expresión para el trabajo de adhesión (III-1) da:

$$W_a = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12} = 2\sigma_2 = W_{coh(2)}$$

es decir, el trabajo de adhesión en este caso es igual al trabajo de cohesión del líquido menos polar. Se puede decir que la formación de una mueva superficie, cuando se rompe el contacto entre dos líquidos con polaridad marcadamente diferente, se opera como si ocurriese por la fase menos polar, donde la interacción es más débil que en la fase más polar y en la interfase; en este caso, en la fase más polar queda una capa adsorbida cuya composición es la de la fase menos polar **(Fig. III-4)**.

BBBBBBBBBB -
BBBBBBBBBB 2
BBBBBBBBBB -
$W_a \approx W_c(2)$
BBBBBBBBBB -
AAAAAAAAAA 1
AAAAAAAAAA –

Figura III-4.-Composición de las superficies de las fases condensadas cuando se observa la regla de Antónov.

Tabla III-1

Tensiones interfasiales y superficiales (mN/m) de fases mutuamente saturadas halladas experimentalmente y calculadas con la regla de Antónov.

Líquido	σ de la fase menos polar	σ de la fase acuosa	Tensión interfasial experim.	calculada
benceno	28,8	63,2	34,4	34,4
éter	17,5	28,1	10,6	10,6
anilina	42,2	46,4	4,8	4,2
CCl_4	26,7	70,2	43,8	43,5
nitrobenceno	43,2	67,9	24,7	24,7
amilol	21,5	26,3	4,8	4,8

7. Adsorción en los límites de separación de las fases condensadas

Se examina ahora brevemente algunas leyes generales de los fenómenos de adsorción en los límites de separación de dos fases condensadas al introducir en el sistema un tercer componente, tensioactivo con respecto a esta interfase. La condición para la actividad superficial del componente, de acuerdo con la regla de igualación de las polaridades formulada por Rebínder, es la capacidad de este componente de compensar el salto de polaridades de dos sustancias heterogéneas de miscibilidad mutua limitada (o, prácticamente, inmiscibles), salto que existe en el límite de separación.

Tal igualación o "nivelación" de la diferencia de polaridades en la interfase de ruptura es posible en el caso de que la polaridad del tercer componente resulte intermedia entre las de otros dos componentes que forman las fases en contacto. Una nivelación particularmente completa de las polaridades tiene lugar durante la adsorción de sustancias anfifílicas cuyas moléculas tienen partes que se diferencian marcadamente por su polaridad. Tales son las sustancias tensioactivas orgánicas, capaces de compensar la diferencia de polaridades entre el agua y cualquier fase (líquida o sólida) hidrocarbonada, la cual, para mayor brevedad, se denomina "aceite". En este caso las moléculas de sustancias tensioactivas se orientan con su grupo polar hacia el agua, y con la cadena carbonada, hacia el lado del "aceite" **(Fig. III-5)**, creando una capa de transición que -para valores lo suficientemente altos de la adsorción- nivela la diferencia de polaridades entre dos fases en gran medida, incluso casi por completo.

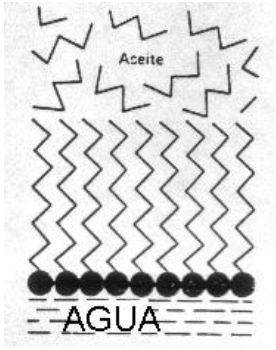


Figura III-5: Orientación de las moléculas de sustancias tensioactivas en el límite interfasial agua-aceite.

Precisamente basándonos en este ejemplo característico de adsorción de las sustancias tensioactivas orgánicas en el límite de separación aceite - agua, examinemos las leyes generales principales de los fenómenos de adsorción en el límite de separación de las fases condensadas en los sistemas de tres componentes; algunas particularidades de tales fenómenos en otros sistemas se expondrán al final del párrafo.

La miscibilidad mutua del agua y de los hidrocarburos líquidos o sólidos es ínfima. Dependiendo de

la capacidad de disolverse en las fases acuosa o aceitosa, que es determinada por la estructura de las moléculas, las sustancias tensioactivas se dividen en las hidrosolubles y oleosolubles, así como en sustancias tensioactivas de naturaleza intermedia que se disuelven tanto en la fase acuosa, como en la de aceite. Las sustancias tensioactivas llevan, de ordinario, un grupo polar cargado o una cadena polioxielilénica bastante grande y tienen un radical hidrocarbonado de longitud moderada (por regla general, no más de 16 a 18 átomos de carbono); dichas sustancias, con frecuencia, son propensas a la formación de micelas en el volumen de la fase acuosa (véase más detalladamente el capítulo VIII). A las sustancias tensioactivas solubles en aceite pertenecen sustancias insolubles en agua, las cuales forman en el límite de separación agua - aire capas de adsorción sometidas a investigación con la ayuda de la balanza de Langmuir. Estas sustancias tensioactivas poseen una cadena carbonada larga o varias cadenas semejantes y un grupo polar casi siempre débilmente disociable o no iónico. Una solubilidad notable tanto en fase acuosa, como en la de aceite la poseen las sustancias tensioactivas no iónicas con longitud pequeña de la cadena, por ejemplo, los homólogos inferiores de los alcoholes y de los ácidos. En condiciones de equilibrio estas sustancias tensioactivas se distribuyen entre las fases acuosa y aceitosa, con la particularidad de que si su concentración es baja es válida la ley de Henry:

$$c_{agua}/c_{aceite} = K \qquad \text{(III-11)}$$

donde c_{agua} y c_{aceite} son las concentraciones de las sustancias tensioactivas en las fases acuosa y de aceite, respectivamente, y K es el coeficiente de distribución o reparto.

En la adsorción de las sustancias tensioactivas solubles en agua en el límite de separación del agua con un hidrocarburo líquido se observan regularidades completamente análogas a las examinadas en el capítulo II para el límite solución - aire. Aquí también es válida la regla de Duclaux - Traube, mientras que la dependencia de la tensión superficial con la concentración puede describirse por la ecuación de Szyszkowski. Más aún, para igual concentración de la solución, las disminuciones de la tensión superficial en los límites de separación agua - aire y agua - hidrocarburo, habitualmente, son prácticamente iguales; las isotermas de tensión superficial para estas superficies son paralelas (**Fig. II1-6)**.

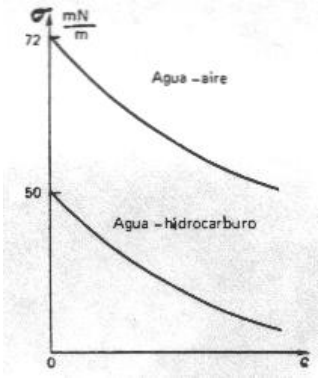


Figura III-6.-Isotermas de tensión superficial de las soluciones acuosas de sustancias tensioactivas en el límite con el aire y de tensión interfasial en el límite de las mismas soluciones con heptano.

Para ambos límites son próximos también los coeficientes de la regla de Duclaux-Traube, en concordancia con (II-16):

II-16: $\mu_o - \mu_o^{(s)} = \phi_o + n_C\phi_{CH2}$

el trabajo de adsorción de un grupo CH_2 $\phi_{CH2} \approx [(\mu_o - \mu_o^{(s)}) - \phi_1]/n_C$ es determinado, principalmente, por la variación del potencial químico estándar de la solución en masa μ_o. Al igual que para el límite de separación agua - aire, la energética de la adsorción de las moléculas de sustancias tensioactivas a partir de la solución acuosa en la superficie agua - aceite es determinada por las interacciones hidrofóbicas de las cadenas hidrocarbonadas en el seno de la solución acuosa, o sea, tiene naturaleza entrópica.

Otro cuadro se observa en la adsorción en la misma interfase de sustancias tensioactivas solubles en aceite que están disueltas en fase hidrocarbonada líquida. En estas condiciones, el aumento de la longitud de la cadena de las moléculas de sustancias tensioactivas conduce tan sólo a una débil caída de su actividad superficial, lo que está relacionado con un pequeño crecimiento de la solubilidad de las sustancias tensioactivas en el medio hidrocarbonado a medida que aumenta la longitud de la cadena de las moléculas. La energética de la adsorción de las sustancias tensioactivas a partir del medio hidrocarbonado en el límite de separación agua - aceite es determinada por la hidratación de los grupos polares cuando éstos salen de la fase hidrocarbonada a la

interfase.

Todo lo expuesto acerca de la naturaleza de la adsorción de las sustancias tensioactivas solubles en agua y solubles en aceite puede referirse también a las sustancias tensioactivas solubles en ambas fases, por lo menos, para concentraciones pequeñas. En estos casos se encuentran en equilibrio las soluciones de sustancias tensioactivas en las fases acuosa y de aceite y la capa de adsorción en la interfase. Al aplicar a ambas fases en la región de las soluciones de pequeñas concentraciones la ecuación de Gibbs en su forma aproximada, se puede escribir:

$$\Gamma = -\frac{c_{aceite}}{RT}\cdot\frac{d\sigma}{dc_{aceite}} = -\frac{c_{agua}}{RT}\cdot\frac{d\sigma}{dc_{agua}}$$

Por consiguiente,

$$G_{aceite} = G_{agua}\frac{c_{agua}}{c_{aceite}} = G_{agua}.K \qquad \text{(III-12)}$$

donde G_{agua} y G_{aceite} son los valores de las actividades superficiales en la adsorción a partir de las fases acuosa y de aceite, respectivamente. El coeficiente de distribución K, en la aproximación, es proporcional a la relación de las solubilidades de las sustancias tensioactivas en las fases acuosa y de aceite; este coeficiente (al igual que la solubilidad de las sustancias tensioactivas en agua) disminuye de 3 a 3,5 veces con el alargamiento de la cadena de las moléculas de sustancias tensioactivas en un grupo CH_2 (la solubilidad en la fase de aceite varía poco con la longitud de la cadena). Por cuanto la actividad superficial de las sustancias tensioactivas en solución acuosa aumenta el mismo número de veces al pasar a cada homólogo sucesivo, la actividad superficial de las sustancias tensioactivas en la fase de aceite, según lo expuesto, varía débilmente con la variación de la longitud de la cadena.

Las particularidades más notables se ponen de manifiesto cuando en el sistema bifásico hay un alto contenido de sustancias tensioactivas solubles tanto en la fase acuosa, como en la de aceite. El aumento de la concentración del componente con polaridad intermedia en los volúmenes de ambas fases da lugar a la disminución de la diferencia de polaridades de las fases en contacto y, debido a ello, a una disminución complementaria, por encima de los efectos puramente de adsorción, de la tensión superficial de la interfase hasta valores muy pequeños. Simultáneamente, incrementa bruscamente la solubilidad mutua de las fases acuosa y de aceite, teniendo lugar el acercamiento de sus composiciones hasta su completo mezclado (véase más detalladamente en el capítulo VIII). La disminución de la tensión superficial de la superficie de separación del agua con el hidrocarburo hasta valores muy pequeños puede ocurrir también durante la introducción de sustancias tensioactivas que forman micelas o de mezclas de sustancias tensioactivas, especialmente las solubles tanto en agua como en aceite. Esta posibilidad de disminuir la tensión superficial hasta valores muy pequeños distingue el límite de separación de dos líquidos del límite líquido -aire y, tanto más, del límite sólido-aire, donde aún después de alcanzar la adsorción límite, los valores de la tensión superficial quedan altos (el sistema siendo liófobo; véase al capítulo IV).

8.-Adsorción de anfifilos sobre sólidos

Pasemos al examen de algunas regularidades de la adsorción a partir de una solución de sustancias tensioactivas sobre la superficie de un sólido. En primer término, cabe destacar que el método principal, el más simple y el más ampliamente difundido de estudio de los fenómenos de adsorción en tales sistemas es la investigación de la adsorción de las sustancias tensioactivas en función de su concentración.

Con este fin se utilizan, habitualmente, sólidos con gran superficie específica, o sea, polvos o adsorbentes de poros finos. Si se desconoce la superficie específica del adsorbente A_1, se determina la cantidad total de sustancia Γ^* adsorbida por unidad de masa del adsorbente; esta magnitud puede hallarse por el decremento de concentración de la sustancia que se adsorbe Δc en un volumen determinado V de la solución después de alcanzar el equilibrio de adsorción:

$$\Gamma^* = \frac{\Delta c.V}{m}$$

donde m es la masa del adsorbente. Si la superficie específica del adsorbente A_1 se conoce (comúnmente, a partir de experimentos relativos a la adsorción de gases), es posible determinar la magnitud de la adsorción de las sustancias tensioactivas en la superficie del adsorbente $\Gamma = \Gamma^*/A_1$. El estudio de la adsorción Γ o de la

magnitud Γ^{*} en función de la concentración permite obtener datos acerca de la estructura de la superficie y de las capas de adsorción.

De acuerdo con la regla de igualación de las polaridades, también en estos casos, la mayor propensión a la adsorción la acusan las sustancias cuya polaridad tiene valores intermedios entre los de las polaridades de las fases en contacto. Así, por ejemplo, en la interfase entre la solución acuosa de una sustancia tensioactiva polar y un sólido no polar (parafina, hollín, carbón, incluyendo carbón activado con gran superficie específica) se forman capas de adsorción. en las cuales las cadenas carbonadas están orientadas hacia la superficie de la fase sólida, mientras que los grupos polares se encuentran en el agua **(Fig. III-7, a**).

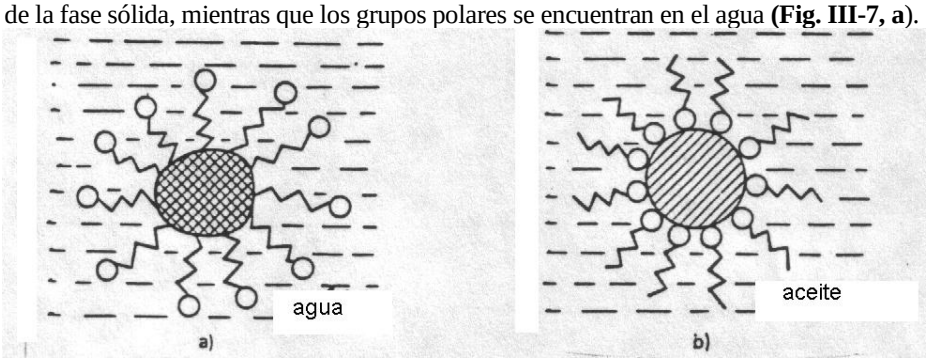


Figura III-7.- Orientación de las moléculas de surfactantes en diferentes interfases: a: sólido apolar en solución acuosa de anfifilo, b: sólido polar en solución hidrocarbonada de anfifilo.

En ello consiste, en particular, uno de los factores primordiales que determinan la acción detergente de las sustancias tensioactivas que se examina más tarde, en el capítulo X.

Por el contrario, en la inmersión de sólidos o polvos polares -óxidos, carbonatos, silicatos y silicatos de aluminio, por ejemplo, la tiza, las arcillas, etc.- en una fase de aceite que contiene una sustancia tensioactiva soluble en aceite, tiene lugar la formación de capas de adsorción en las cuales los grupos polares están dispuestos junto a la superficie de la fase sólida, mientras que las cadenas carbonadas "flotan" en el medio de aceite (véase la **Fig. Ill-7, b**). Este proceso tiene gran importancia para introducir rellenos y pigmentos polares en una fase polimérica hidrocarbonada o poco polar.

Si la concentración de la sustancia tensioactiva en la solución es suficiente, en ambos casos se forman capas de adsorción compactas que son capaces de cambiar radicalmente las propiedades de las superficies (véase el § 3).

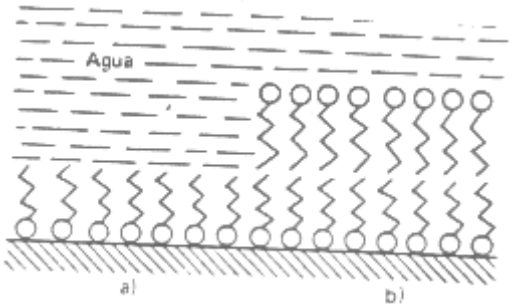


Figura III-8.- Orientación de las moléculas de surfactante en la interfase sólido polar - solución acuosa, en condiciones de quimisorción ara concentraciones de surfactante pequeñas (a) y grandes (b) en el volumen de la solución.

Una particularidad sustancial de la superficie de separación sólido-líquido es el hecho de que la sustancia que se adsorbe puede ligarse a la superficie no solamente por fuerzas "físicas" débiles, sino también a costa de la formación de enlaces químicos con las moléculas (iones), dispuestas en la superficie de la fase sólida. Este fenómeno que lleva el nombre *de quimiosorción* puede conducir a la no observación aparente de la regla de igualación de las polaridades: en el límite de separación de un cristal polar (por ejemplo, de silicato o de sulfuro) y de un medio polar (agua), la adsorción se desarrolla de tal modo que los radicales hidrocarbonados resultan vueltos hacia el lado del agua (**Fig. III-8, a)** resultando en la hidrofobización de la superficie originalmente hidrofílica. Para concentraciones lo suficientemente altas de la sustancia tensioactiva que experimenta la quimiosorción, cuando toda la superficie ya está cubierta de una monocapa (capa monomolecular), comienza la formación de una segunda capa, de orientación opuesta, es decir, se trata de la adsorción "ordinaria" de las sustancias tensioactivas a partir de la solución acuosa en la superficie no polar (véase la **Fig. III-8, b**). La capacidad de las sustancias tensioactivas que experimentan la quimisorción de

formar, durante la adsorción a partir de la solución acuosa, capas de adsorción con cadenas carbonadas dirigidas hacia la fase acuosa en la superficie de las partículas de una fase polar sólida ("aceitar" las partículas) constituye la base de la aplicación de las sustancias tensioactivas para gobernar el proceso de enriquecimiento por flotación de los minerales **(**véase el punto 23).

Isotermas de adsorción.

Al estudiar los fenómenos de adsorción en el límite de separación solución de sustancia tensioactiva - sólido, se manifiestan claramente las peculiaridades relacionadas con la forma de las isotermas de adsorción en la región de altas concentraciones de las sustancias tensioactivas. Analicemos la forma de la isoterma de adsorción a partir de la solución en la superficie del adsorbente sólido en un sistema con los componentes de la solución ilimitadamente miscibles en toda la región de concentraciones de las sustancias tensioactivas desde la fracción molar x igual a 0, hasta 1; con este fin confrontemos las concentraciones de las sustancias tensioactivas en la superficie $x^{(s)}$ y en el volumen x.

En los sistemas que no se segregan, a un aumento de la concentración en masa x le corresponde también un crecimiento de la concentración superficial $x^{(s)}$. Según sea la naturaleza de la sustancia tensioactiva y la interfase de separación, son posibles dos tipos de dependencia de $x^{(s)}$ con x **(Fig. III-9)**. El primer tipo **(curva 1)**, que corresponde a un incremento brusco de $x^{(s)}$ hasta la total saturación de la capa superficial ($x^{(s)}$ = 1) en la región de pequeñas concentraciones en volumen x, se observa para un componente que se adsorbe con fuerte actividad superficial. El seguindo tipo, que corresponde a la forma en S de la curva **(curva 2)**, se observa si la actividad superficial es débil. En este caso, la curva de la dependencia de $x^{(s)}$ con x corta la diagonal del gráfico en el punto A; en este punto las composiciones de la capa superficial y del volumen de la solución son iguales, observándose una especie de "azeotropía superficial" de la solución.

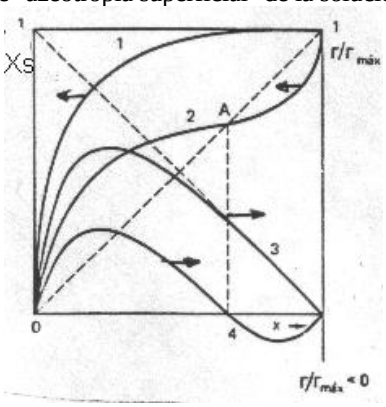


Figura III-9.- Variación de la concentración superficial $x^{(s)}$ y de la adsorción relativa $\Gamma/\Gamma_{máx}$ del surfactante en el límite sólido-solución en función de la concentración en volumen x en el caso de actividad superficial del surfactante fuerte (curvas 1 y 3) y débil (curvas 2 y 4).

A un diferente carácter de la dependencia de $x^{(s)}$ con x le corresponde también un distinto tipo de isotermas de adsorción Γ vs. x. La adsorción puede expresarse por medio del exceso de concentración en la capa superficial y el espesor de esta capa δ, valiéndose de la relación (II-3):

$$\Gamma = \left[\frac{x^{(s)}}{V^{(s)}_m} - \frac{x}{V_m} \right] \delta \qquad \text{(III-13)}$$

donde $V^{(s)}_m$ y V_m son los volúmenes molares de la sustancia tensioactiva en la capa superficial y en el volumen de la solución. Para una fuerte actividad superficial del componente (primer tipo de dependencia de $x^{(s)}$ con x) en toda la región de la concentración en volumen de la sustancia tensioactiva (hasta x = 1) la concentración superficial es mayor que la concentración en el seno de la solución (es decir, $x^{(s)} > x$); en este caso, en la isoterma de adsorción Γ vs. x existe un máximo (**curva 3**). Además, en la región de concentraciones superficiales $x^{(s)}$ considerables que se acercan a la unidad, la adsorción Γ, prácticamente, desciende en forma lineal con el aumento de la concentración x de la solución. La extrapolación de esta porción lineal de la isoterma de adsorción Γ vs. x a concentración cero en el volumen (x = 0), de acuerdo con la expresión (III-13) da el valor de la adsorción límite $\Gamma_{máx} = \delta/V^{(s)}_m$; en la **Fig. III-9** corresponde a esto el valor $\Gamma/\Gamma_{máx} = 1$ para $x \rightarrow 0$. Al segundo tipo de dependencia de $x^{(s)}$ vs. x (curva en forma de S) le corresponde la isoterma de adsorción que tiene un

máximo y un mínimo situado en la región de valores negativos de Γ (**curva 4**). Como es natural, al punto de azeotropía superficial le corresponde adsorción nula.

Cabe señalar que en estos sistemas ambos componentes son tensioactivos en la región de pequeñas concentraciones e inactivos en la de concentraciones altas.

Tal tipo de variación de la adsorción con la concentración se observa para las soluciones que se encuentran cerca del punto de segregación.

Otra peculiaridad de la adsorción a partir de las soluciones en la superficie de los sólidos consiste en que un papel notable en los procesos de adsorción y, en primer lugar, en los de quimiosorción, lo puede desempeñar la heterogeneidad (el tipo de "mosaico") de la estructura de la superficie y, especialmente los distintos defectos de tal estructura. Esta circunstancia es muy importante en la quimiosorción de iones inorgánicos en la superficie de cuerpos polares, que originan la carga de la superficie; esta cuestión se analiza más pormenorizadamente en el capítulo VII, en relación con el análisis de las particularidades del comportamiento y de la estructura de la solución de electrolito cerca de tales superficies cargadas.

9.-Uso práctico de la adsorción en interfases de fases condensadas

La adsorción a partir de soluciones en el límite entre dos líquidos y en el de un líquido con un adsorbente sólido tiene importante valor práctico en los más diversos campos de la técnica y en los procesos naturales, utilizándose ampliamente en la práctica de laboratorio. En los capítulos posteriores se examinan muchos problemas relacionados con el gobierno de las propiedades de los sistemas dispersos con la ayuda de las capas de adsorción; aquí nos limitaremos tan sólo con algunos ejemplos característicos de la utilización práctica de los fenómenos de adsorción a partir de soluciones en adsorbentes sólidos.

Es, en primer término, la aplicación de la adsorción a partir de las soluciones, utilizando polvos altamente dispersos y adsorbentes porosos para la ***depuración de diferentes soluciones*** con el fin de eliminar impurezas nocivas, o bien, para la captura y concentración de sustancias valiosas a partir de soluciones diluidas. Según la regla de igualación de las polaridades, las impurezas tensioactivas disueltas en un medio acuoso pueden eliminarse del mismo con la ayuda de adsorbentes no polares (habitualmente, se trata del carbón activado), o bien, de adsorbentes sobre los cuales puede desarrollarse la quimiosorción de los grupos polares de las moléculas tensioactivas. Con el fin de aumentar la eficacia de la depuración de los desagües eliminando las sustancias tensioactivas disueltas se utilizan, con frecuencia, sistemas altamente dispersos que se generan al precipitar la nueva fase desde la solución sobresaturada (para más detalles véase el capítulo IV). Por un método análogo pueden extraerse también los electrólitos (véase más detalladamente en el capítulo VII). En la depuración de medios no polares, eliminándoles las impurezas de sustancias tensioactivas solubles en aceite (por ejemplo, para aumentar la rigidez eléctrica de los aceites para transformadores) se utilizan adsorbentes polares, en particular, arcillas y zeolitas altamente dispersas.

La adsorción a partir de líquidos sobre adsorbentes sólidos constituye la base de los métodos analíticos y preparativos de la ***cromatografía de adsorción de líquido***. La cromatografía de adsorción hace uso de la diferencia de los tiempos de vida media que los distintos componentes de la solución tienen en estado de adsorción, es decir, utiliza la cinética del proceso. El tiempo medio de estancia de las moléculas de sustancia en la capa de adsorción t_a es determinado por su energía de adsorción $\mu_0 - \mu_0^{(s)}$:

$$t_a \propto \exp[(\mu_0 - \mu_0^{(s)})/RT] \qquad \text{(III -14)}$$

esta energía, como se ha demostrado en el capítulo II, puede hallarse a partir de la relación de las concentraciones del componente en la superficie y en el volumen:

$$\mu_0 - \mu_0^{(s)} = RT \ln \frac{c^{(s)}}{c}$$

De este modo,

$$t_a \propto \frac{c^{(s)}}{c} \qquad \text{(III-15)}$$

La repetición múltiple de los actos de adsorción y desorción cuando la solución fluye a través de la capa del adsorbente conduce al "retardo" de los componentes más tensioactivos, lo que permite determinar su contenido en la disolución inicial o separarlos de otras sustancias menos activas en cuanto a la adsorción. Los métodos de cromatografía de adsorción se aplican ampliamente para el fraccionamiento de los aminoácidos,

ácidos nucleicos, proteínas y otros polímeros biológicos, así como para la separación de diferentes enzimas y preparados medicinales (penicilina, tetraciclina, alcaloides, etc.).

La adsorción a partir de las soluciones se utiliza, con frecuencia, también como un método - relativamente sencillo en cuanto a los aparatos necesarios, de ***determinación de la superficie específica del adsorbente***. En este caso se mide el decremento de la concentración de las moléculas de sustancias tensioactivas Δc en cierto volumen V de la disolución después de haber alcanzado el equilibrio de la disolución sobre una muestra pesada conocida m del adsorbente. Si se conoce la adsorción límite de la sustancia tensioactiva en la superficie del adsorbente que se investiga $\Gamma_{máx} = 1/a_1 N_A$, donde a_1 es la sección de la molécula de sustancia tensioactiva, entonces la superficie específica A_1 (m^2/kg) puede hallarse a partir de la relación

$$A_1 = \frac{\Delta c \,.\, V}{\Gamma_{máx}\ m}$$

La adsorción en los límites de separación de las fases condensadas se utiliza ampliamente para gobernar los procesos de humectación (mojado) que se analizarán en un párrafo posterior.

10.-Adsorción en los bordes de granos

Se analizará ahora brevemente en los ***fenómenos de adsorción en los bordes de los granos de los cuerpos policristalinos***. Al igual que durante la adsorción en otras interfases, la descripción termodinámica de la adsorción en los bordes de los granos se basa en la ecuación de Gibbs. Aquí también son tensioactivas las sustancias que hacen disminuir la energía libre del borde del grano, y estas sustancias se concentran espontáneamente en este borde (este proceso se denomina a veces ***segregación de las impurezas*** en los bordes de los granos). Al mismo tiempo, en el proceso de adsorción en los bordes de los granos existe una serie de particularidades.

En primer lugar, es necesario señalar que los procesos de adsorción en los sólidos se realizan, por regla general, en condiciones de no equilibrio: debido a la pequeña velocidad de los procesos de difusión, el equilibrio entre el volumen de los granos y sus bordes (límites) se establece con extrema lentitud. Otra particularidad de la adsorción en los bordes de los granos, tratándose de cuerpos policristalinos reales, es el amplio espectro de valores de las energías de adsorción de la impureza. Esto está relacionado tanto con la ostensible diferencia entre las energías de los bordes de granos distintamente orientados (véase el capítulo I), como con la heterogeneidad de los propios bordes: la existencia de porciones con "defectos" que tienen densidad desigual de energía y hasta de cavidades de diversos tamaños. En este caso, para la adsorción de las impurezas en los bordes de los granos es característica una considerable selectividad; una de las causas de ésta es la adsorción preferente de los componentes cuyos átomos tienen dimensiones que corresponden a los tamaños de los defectos más típicos que existen en los bordes de los granos.

La adsorción de impurezas en los bordes de los granos de los materiales policristalinos puede producir un cambio brusco de sus propiedades y, en primer término, de las mecánicas (con este fenómeno está relacionada, en particular, la llamada fragilidad al rojo de los aceros que se provoca por la adsorción azufre, así como de cobre en los bordes de los granos). Para la protección contra estos fenómenos perjudiciales es necesario purificar el material eliminando las impurezas nocivas; también es posible otro camino, el de adsorción, cuando se introducen aditivos más tensoactivos que no generan tales efectos, pero son capaces de desalojar las impurezas nocivas de los bordes de los granos (o aditivos que combinan estas impurezas).

11.-Ecuación de Young

Hasta el momento, tratamos, preferentemente, el problema de la superficie de separación de las fases en los sistemas bifásicos; sólo de modo sucinto, en relación con la descripción del ascenso capilar de los líquidos y de los métodos de determinación de la tensión superficial, se hizo mención de las condiciones de contacto de las fases en los sistemas trifásicos (ver el capítulo I). Ahora examinemos esta cuestión más detalladamente, limitándonos dentro del marco de este párrafo, a fases mutuamente inmiscibles que no contienen sustancias con capacidad de adsorción en la interfase. El papel de las sustancias tensioactivas en la humectación y esparcimiento se analizará en el **punto 20.**

Si a la superficie de un sólido se le aplica una gota de líquido, entonces, en un sistema de este tipo están presentes tres distintas superficies de separación de las fases: entre el sólido y el gas, el líquido y el gas y entre el líquido y el sólido, con las tensiones σ_{SG}, σ_{LG} y σ_{SL}, respectivamente. La línea de intersección de las tres superficies de separación se denomina ***linea de humectación****;* la línea cerrada de humectación forma ***el perímetro de humectación.*** El ángulo θ entre las superficies líquido - gas y sólido - líquido se denomina ***ángulo***

interfacial de humectación.

Si consideramos las tensiones superficiales como fuerzas aplicadas perpendicularmente a la unidad de longitud del perímetro de humectación y que actúan tangencialmente a las superficies correspondientes **(Fig. III-10)**, se puede escribir la condición de equilibrio de estas fuerzas expresada por la ***ecuación de Young***

$$\sigma_{SG} = \sigma_{SL} + \sigma_{LG} \cos \theta$$

o bien

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LG}} \qquad \text{(III-16)}$$

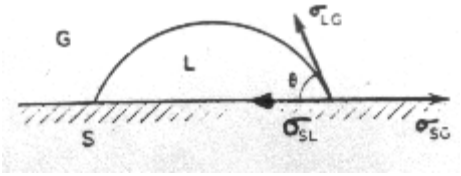


Figura III-10.- Equilibrio de las fuerzas de tensión superficial en el perímetro de humectación.

La deducción de la ecuación (III-16), basándose en el examen geométrico del equilibrio de las fuerzas de tensión superficial, con frecuencia se considera no estricta; reiteradas veces se puso en tela de juicio la cuestión de si las magnitudes σ_{SG}, σ_{SL} y σ_{LG} pueden considerarse como fuerzas reales que actúan sobre el perímetro de humectación. Existen otras deducciones de la ecuación de Young que no utilizan este camino (V. p.ej. E.D. Schukin, A.V. Pertsov y E.A. Amélina, "Química Coloidal", Mir, 1988, p.108).

12. Humectación y esparcimiento (*spreading*)

Dependiendo del valor del ángulo interfasial de equilibrio se tienen los siguientes casos:

1. El ángulo interfacial es agudo: $\theta < 90^o$, es decir, $\cos \theta > 0$; en este caso se habla de ***humectación o mojado*** **(o *"humectación limitada"*)** de la superficie por el líquido.
2. El ángulo interfasial es obtuso: $\theta > 90^o$, es decir, $\cos \theta < 0$; en este caso se habla de ***no humectación*** **(o *"mala humectación"*)** de la superficie.
3. No se establece el ángulo interfacial de equilibrio, y la gota se esparce en una película fina, hablándose entonces de ***"humectación (mojadura) total"*****, o esparcimiento** (en inglés, *spreading*).

De acuerdo con la ecuación de Young, la condición $\sigma_{SG} > \sigma_{SL}$ corresponde a la humectación, $\sigma_{SG} < \sigma_{SL}$ a la no humectación y $\sigma_{SG} > \sigma_{SL} + \sigma_{LG}$ al esparcimiento. La magnitud $W_{esp} = \sigma_{SG} - \sigma_{SL} - \sigma_{LG}$ representa la variación de la energía del sistema cuando la unidad de superficie del cuerpo sólido se cubre de una capa plana de líquido; esta magnitud puede considerarse como ***trabajo de esparcimiento*** o como fuerza motriz del proceso de esparcimiento, o sea, como fuerza aplicada perpendicularmente a la unidad de longitud del perímetro de humectación a lo largo de la superficie del sólido. A veces, dicha magnitud lleva el nombre ***de coeficiente de esparcimiento.***

Al confrontar la ecuación de Young (III-16)

III-16: $W_a = \sigma_{SG} + \sigma_{LG} - \sigma_{SL}$

con la definición del trabajo de adhesión W_a (III-1) insertada en el **punto 2** tenemos

$$\cos \theta = \frac{W_a - \sigma_{LG}}{\sigma_{LG}} \qquad \text{(III -17)}$$

Esta expresión da la posibilidad de determinar experimentalmente el trabajo de adhesión W_a en la interfase del sólido y del líquido. Al sustituir la tensión superficial del líquido por su trabajo de cohesión $W_{coh} = 2\sigma_{LG}$, la ecuación de Young puede representarse en la forma de

$$\cos\theta = \frac{2W_a - W_{coh}}{W_{coh}} \qquad \text{(III-18)}$$

correspondiendo a la no humectación $W_a < 0{,}5W_{coh}$, a la humectación $0{,}5W_{coh} < W_a < W_{coh}$ y al esparcimiento del líquido sobre el sólido $W_a > W_{coh}$. El coeficiente de esparcimiento se puede definir como la diferencia de los trabajos de adhesión y de cohesión: $W_{esp} = W_a - W_{coh}$.

Puesto que en el vacío todas las fases condensadas se atraen, el trabajo de adhesión es una magnitud positiva por principio ($W_a > 0$) y, por consiguiente, $\cos\theta > -1$, es decir, el ángulo θ es siempre menor que 180º. Por regla general, el ángulo interfasial en un sistema líquido - sólido - gas no supera 150°

Ateniéndose a la expresión (III-18), son posibles una buena humectación y esparcimiento para un trabajo de adhesión grande (cuando las naturalezas moleculares del líquido y del sólido son próximas) y para un trabajo de cohesión bajo (cuando es pequeña la tensión superficial del líquido). En concordancia con esto, los hidrocarburos y otros líquidos orgánicos con pequeña tensión superficial mojan bien prácticamente cualquier sólido. Por el contrario, los metales líquidos (con baja actividad química) que tienen altos valores de tensión superficial (del orden de 10^3 mJ/m^2) mojan bien tan sólo superficies no oxidadas de metales sólidos. Los metales activos -los "desoxidantes" (por ejemplo, el titanio, el manganeso, el circonio)- son capaces de mojar también algunos óxidos.

El agua -que es un líquido con trabajo de cohesión relativamente alto en virtud de la polaridad de sus moléculas- humecta bien los óxidos y se esparce en algunos silicatos, pero no moja la parafina y polímeros organofluorados.

13.-Humectación selectiva

Como se ha señalado en el punto 2 del presente capítulo, el trabajo de adhesión refleja el grado de compensación de las fuerzas moleculares no saturadas del líquido y del sólido durante su contacto; el cos θ - magnitud paralela a dicho trabajo- también refleja el grado de afinidad o, como se dice con frecuencia, de "filia" de la superficie del sólido con respecto al líquido (liofilia). Así, por ejemplo, las superficies polares que se mojan bien por el agua son hidrófilas, mientras que las superficies de los hidrocarburos sólidos (parafina, polietileno) y, especialmente de los polímeros organofluorados, que el agua humecta mal, son hidrófobas. Puesto que la magnitud θ es determinada no solamente por el trabajo de adhesión del liquido, sino también por su trabajo de cohesión, la comparación de los ángulos interfaciales creados por diferentes líquidos en la superficie de un sólido no permite juzgar unívocamente sobre la energética de la humectación desde el punto de vista de las propiedades de dicho sólido; así, por ejemplo, las superficies de los cuerpos polares se mojan bien tanto por el agua, como por los hidrocarburos.

Es más significativa, en este sentido, la comparación de los ángulos interfasiales en la ***humectación selectiva***, es decir, cuando se establece el equilibrio entre la superficie de separación de los líquidos inmiscibles, por ejemplo, de agua (L_1) y de hidrocarburo (L_2), por una parte **(Fig. III-12)**, y la superficie sólida, por otra. En este caso, se marca el ángulo interfasial en el interior del líquido más polar (que tiene mayor tensión superficial), aquí, precisamente, el agua:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{SL2} - \sigma_{SL1}}{\sigma_{L1L2}} \qquad \text{(III-19)}$$

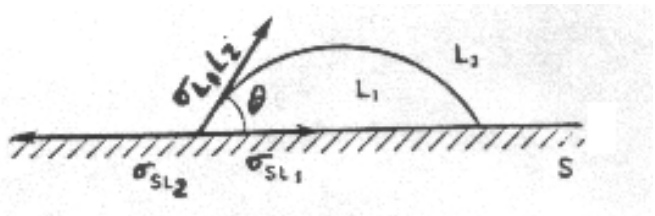


Figura III-12.-Equilibrio de fuerzas de tensión superficial en la humectación selectiva.

Si cada uno de los líquidos, por separado, moja la superficie sólida, entonces, en su contacto simultáneo con dicha superficie sólida, entre éstos se produce una competición. Como resultado, se establece el ángulo interfacial que corresponde a la mejor humectación por el líquido cuya afinidad con la superficie sólida en cuestión es mayor. Si el agua humecta selectivamente la superficie mejor que el hidrocarburo, es decir, $\theta < 90°$, la superficie se denomina ***hidrófila (oleófoba);*** si la superficie se moja mejor por un hidrocarburo no polar, es decir, $\theta > 90º$, se le dice ***hidrófoba (oleófila)*.(Figura III-13)**.

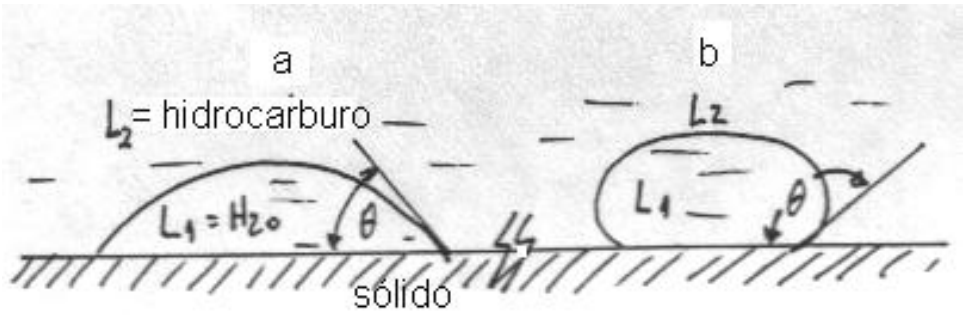


Figura III-13.- Superficies hidrófila (a) y oleófila (b).

En la humectación selectiva, a diferencia de la humectación al aire, el ángulo θ puede tomar, por principio, cualquier valor desde 0 hasta 180º; en el primer caso, el líquido más polar se esparce por la superficie del cuerpo sólido, desalojando el líquido menos polar; en el segundo caso, por el contrario, la fase líquida no polar hace que el líquido polar abandone completamente la superficie sólida.

En la práctica, sobre la hidrofilia o la hidrofobia de la superficie se juzga, con frecuencia, basándose en la medición de los ángulos interfaciales formados por una gota de agua en la superficie estudiada, al aire. Lo expuesto demuestra que este enfoque no es lo suficientemente estricto y no permite juzgar acerca de la oleofilia u oleofobia de la superficie. Para la humectación selectiva el valor del ángulo interfasial, como se advierte de la expresión (III-21), caracteriza de modo directo la diferencia de las tensiones superficiales en el límite de separación del sólido con dos líquidos.

Entre las sustancias con superficie hidrófila están el cuarzo, el vidrio, los óxidos y los hidróxidos de metales, minerales oxidados, etc. Como ejemplo de objetos con superficie hidrófoba están los hidrocarburos sólidos y sus derivados fluorados, el follaje de las plantas, el caparazón quitinoso de los insectos, la piel de los animales.

Entre los fenómenos característicos en los sistemas dispersos relacionados con la humectación selectiva se puede mencionar la filtración de emulsiones a través de filtros porosos. Si un filtro de dispersión gruesa se moja selectivamente por las gotas de la fase dispersa de la emulsión, estas gotas pueden pegarse a la superficie del material del filtro y retenerse. Un filtro altamente disperso que se moja de modo selectivo por el medio de dispersión también es capaz de retener las gotas de emulsión cuyo tamaño sea mucho mayor que el diámetro dc los poros: las gotas no pueden pasar a través de un filtro semejante, puesto que para hacerlo se necesita su fuerte deformación que da lugar a la aparición de una alta presión capilar **(Figura III-14)**.

La primera variante se utiliza a veces para librar el petróleo del agua emulsionada en éste (véase también el capítulo X): el petróleo se somete a filtración a través de un filtro hidrófilo de dispersión gruesa; la filtración a través de un filtro hidrófobo de poros finos permite depurar la gasolina eliminando el agua.

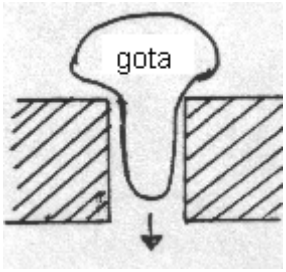


Figura III-14.- Aparición de presión capilar por la deformación de una gota de fase dispersa frente a un poro de material que moja la fase continua.

14.-Calor de humectación

El ***calor de humectación*** es una importante característica cuantitativa de la energética de humectación, así como también del carácter de la superficie sólida (su hidrofilia e hidrofobia, la oleofiĺia y oleofobia). El calor de humectación es la cantidad de energía desprendida durante la humectación de una unidad de superficie del sólido, igual a la diferencia de energías superficiales totales de los límites de separación de las fases sólido - gas y sólido - líquido. Esta magnitud se utiliza con especial amplitud para caracterizar la humectación de cuerpos de poros finos y de polvos. De acuerdo con Rebínder, la relación de los calores de humectación de las superficies sólidas por el agua (H_{ag}) y por un hidrocarburo (H_{hc}) sirve como característica

de la hidrofilia de la superficie: para las superficies hidrófilas ß = $H_{ag}/H_{hc} > 1$, y para las hidrófobas, ß < 1. Así, por ejemplo, para el carbón activado ß ≈ 0,4 (superficie hidrófoba), para el cuarzo ß ≈ 2 (superficie hidrófila), para el almidón ß ≈ 20 (fuertemente hidrófila). Además, en ambos casos, en el contacto con el agua y con el hidrocarburo el efecto térmico de la humectación puede referirse a la unidad de masa del polvo (adsorbente) y, por lo tanto, se elimina la necesidad de medir la superficie del polvo que se investiga.

15.-Humectación e interacciones moleculares

Retornando otra vez al análisis de la influencia que la naturaleza del medio ejerce sobre la humectación, examinemos más detalladamente el caso en que la interacción en el límite sólido-líquido caracterizada por el trabajo de adhesión W_a está relacionada tan sólo con la manifestación de las fuerzas de dispersión. Esta situación tiene lugar durante la humectación de superficies de energética baja, a saber, de parafinas sólidas, de polietileno, etc. De acuerdo con lo expuesto anteriormente **(en el § 1)**, se puede suponer que la tensión superficial de un sólido no polar está condicionada, principalmente, por su componente dispersiva, es decir, $\sigma^n_{SG} = 0$ y $\sigma_{SG} = \sigma^d_{SG}$. Entonces, de acuerdo con la expresión (III-9):

$$\sigma_{12} \approx (\sqrt{\sigma_1^d} - \sqrt{\sigma_2^d})^2 + \sigma_{12}^n$$

para la tensión interfasial en el límite sólido -líquido se puede escribir:

$$\sigma_{SL} = (\sqrt{\sigma^d_{SG}} - \sqrt{\sigma^d_{LG}})^2 + \sigma^n_{LG} \qquad \text{(III-20)}$$

De aquí se advierte que por cuanto las componentes dispersivas de la tensión superficial de las fases polares y no polares se diferencian poco (véase el capítulo I), la tensión superficial en el límite entre el sólido no polar y el líquido polar es determinada, fundamentalmente, por la componente no dispersiva de la tensión superficial de este último σ^n_{LG}.

Al sustituir esta expresión en (III-16):

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LG}}$$

se obtiene:

$$\cos\theta = -1 + 2\frac{\sqrt{\sigma_{SG}\sigma^d_{LG}}}{\sigma_{LG}} \qquad \text{(III-21)}$$

Tsisman llevó a cabo investigaciones referentes a la humectación por una serie de líquidos orgánicos de la superficie de polímeros con baja energía superficial (teflón, polietileno), así como de metales y vidrios cubiertos de capas de adsorción saturadas de sustancias tensioactivas. Estas investigaciones demostraron que para los líquidos pertenecientes a diferentes series homólogas, la extrapolación de la dependencia de cos θ con σ_{LG} al valor de cos θ = 1 da aproximadamente la misma magnitud de σ_{LG}. A esta magnitud de σ_{LG} correspondiente al ángulo de contacto nulo, Tsisman le dió el nombre de ***tensión superficial critica de humectación*** σ_{cr} **(Figura III-15)**.

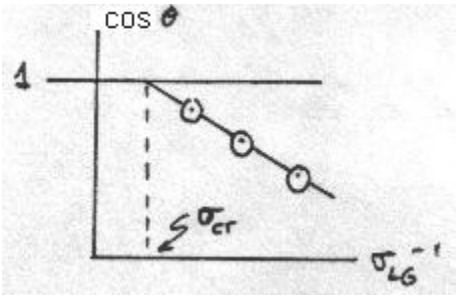


Figura III-15.- Determinación de la tensión superficial crítica de humectación.

Consecuentemente, la tensión superficial crítica de humectación es igual a la tensión superficial del líquido para la cual tiene lugar la transición desde la humectación limitada a la total. Por cuanto el valor de la tensión superficial crítica de humectación no depende de las propiedades de los líquidos, sino que es determinada tan sólo por la naturaleza de la superficie sólida, Tsisman propuso utilizar la magnitud σ_{cr} como la

característica de las propiedades superficiales del sólido. En particular, la tensión superficial crítica de humectación de los polímeros y de las películas de adsorción de las sustancias orgánicas resulta sumamente sensible a la composición de los grupos funcionales que salen a la superficie exterior, como asimismo a la densidad del empaquetamiento de las moléculas de la fase sólida en la capa superficial.

El valor de la tensión superficial crítica hallado basándose en la medición de los ángulos interfasiales puede utilizarse también para la evaluación de la energía superficial σ_{SG} de los cuerpos sólidos de baja energía. En efecto, en la humectación de una superficie no polar con un líquido no polar, cuando las tensiones superficiales de ambas fases son determinadas, en lo fundamental, por las componentes dispersivas $\sigma_{SG} = \sigma^d_{SG}$ y $\sigma_{LG} = \sigma^d_{LG}$, la expresión (III-21) toma la siguiente forma:

$$\cos\theta = -1 + 2\sqrt{\sigma_{SG}/\sigma_{LG}} \qquad \text{(III-21a)}$$

En estas condiciones, la tensión superficial crítica de humectación σ_{cr} se encuentra próxima a la energía superficial del sólido $\sigma_{cr} \approx \sigma_{SG}$; de este modo, esta última magnitud puede hallarse por medio de mediciones del ángulo interfacial θ para una serie de líquidos no polares con la extrapolación de la dependencia lineal de $\cos\theta$ con $(\sigma_{LG})^{-1/2}$ a $\cos\theta = 1$. Tales determinaciones ofrecieron, por ejemplo, para polietileno un valor de cerca de 31 mJ/m^2.

Si una superficie no polar cuya energía superficial fue determinada de esta manera se moja con un líquido polar cuya tensión superficial σ_{LG} es conocida (por ejemplo, con agua), entonces, a partir del valor del ángulo interfacial correspondiente a la humectación de esta superficie por el líquido, de acuerdo con la expresión (III-21), es posible hallar la componente dispersiva de la tensión superficial del líquido polar σ^d_{LG}. Así, por ejemplo, para el agua este valor es de 20 a 25 mJ/m^2; en consecuencia, la componente no dispersiva de la energía superficial del agua σ^n_{LG} está cerca de 50 mJ/m^2. Precisamente esta última magnitud, "no compensada" en el límite entre el agua y un hidrocarburo líquido, produce la tensión interfacial $\sigma_{L1L2} = \sigma_{ag/hc}$ de cerca de 50 mJ/m^2.

16.-Rugosidad

En la humectación de los sólidos por los líquidos ejerce gran influencia el estado de la superficie del sólido, en particular, su microgeometría (rugosidad). La superficie de los sólidos reales nunca es idealmente lisa a nivel microscópico. En la **Fig. III-16a**, se representa el microrrugosigrama de una porción de la superficie de una plancha de cinc, tomado en un microrrugosígrafo con aguja de diamante (el aumento vertical es de l000x, y el horizontal, de l60x), y en la **III-16b**, el "descifrado" esquematizado de la porción AB de este rugosigrama. En forma aproximada, el relieve de la superficie puede considerarse como un conjunto de microestrías de profundidad H y de ancho d; $H = (d/2).\text{tg}\,\chi$, donde χ es el ángulo entre la superficie plana ideal y la pared lateral de la estría.

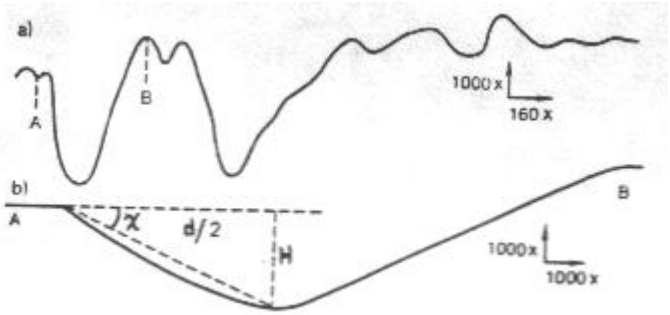


Figura III-16.-Microrrugosigrama de una porción de la superficie de una plancha de zinc (a) y descifrado esquemático de la porción AB del mismo (b).

Cuando existe rugosidad, la superficie real del sólido A_{verd} es mayor que la superficie ideal A_{id}. La relación entre el área real de la superficie y su proyección sobre la superficie plana ideal se denomina ***coeficiente de rugosidad:***

$$k_{rug} = \frac{A_{verd}}{A_{id}} = \frac{d/\cos\chi}{d} = \frac{1}{\cos\chi} \qquad \text{(III- 22)}$$

El aumento del área verdadera de la superficie del sólido implica el correspondiente incremento de la aportación a la energética de humectación de los límites de separación sólido - líquido y sólido - gas.

De acuerdo con Wentzel y Deriaguin, en el caso de contacto de un líquido con la superficie de un cuerpo sólido real, la expresión para el trabajo de adhesión debe escribirse en la siguiente forma:

$$W_a = k_{rug}(\sigma_{SG} - \sigma_{SL}) + \sigma_{LG} \qquad \text{(III-23)}$$

entonces, el valor promedio (valor "eficaz") del coseno del ángulo interfasial es igual a

$$\cos\theta_{ef} = \frac{k_{rug}(\sigma_{SG} - \sigma_{SL})}{\sigma_{LG}} = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LG}\cos\chi} = \frac{\cos\theta}{\cos\chi} \qquad \text{(III-24)}$$

De esta ecuación se ve que durante la humectación de un sólido por un líquido que lo moja, la rugosidad de la superficie mejora el mojado (el ángulo θ_{ef} disminuye), mientras que cuando el líquido no lo moja, la rugosidad de la superficie empeora esta cualidad (el ángulo θ_{ef} aumenta). La condición $\chi = \theta$ resulta suficiente para que la humectación se transforme en esparcimiento. Este fenómeno se utiliza, por ejemplo, en los procesos de soldadura y encolado, cuando por medio del pulido con esmeril no solamente se logra eliminar las impurezas, sino también se imparte rugosidad a las superficies a unir. Al mismo tiempo, las investigaciones experimentales demuestran que la influencia que la rugosidad de la superficie ejerce sobre la mojadura es más complicada de lo que se puede deducir a partir del examen aproximado que se ha expuesto. Este hecho está relacionado, en particular, con que la rugosidad de la superficie, especialmente, la formada por un sistema dc estrías paralelas (lo que es típico para las superficies sometidas a tratamiento mecánico) intensifica los fenómenos de histéresis durante la humectación .

17.-Histérisis de humectación

Se denomina ***histéresis de la humectación*** la capacidad del líquido de formar durante el contacto con el sólido varios ángulos de contacto estables (metaestables) cuyo valor es diferente del de equilibrio. Por ejemplo, el ángulo interfasial formado al aplicar una gota de líquido a una superficie sólida resulta mayor que el ángulo que aparece cuando una burbuja de aire se pone en contacto con la misma superficie situada en el mismo líquido. La histéresis del ángulo interfasial se manifiesta en forma evidente si la superficie del sólido con la gota aplicada se encuentra inclinada: en este caso el ángulo en la parte inferior de la gota ***(ángulo de "aflujo"*** θ_{afl}) resulta mucho mayor que el ángulo en la parte superior de la gota ***(ángulo de "reflujo"*** θ_{refl}), véase la **fig. III-17**).

La histéresis de la humectación puede estar relacionada con la adsorción de impurezas en la superficie, con su heterogeneidad química y con otros factores.

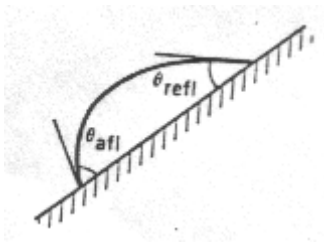


Figura III-17.- Forma de una gota en una superficie inclinada.

La influencia de la rugosidad de la superficie sobre los fenómenos de histéresis puede explicarse de la siguiente forma. Cuando la gota se acerca al borde de la estría o del rasguño y comienza a "escurrir" en éstos, el ángulo interfacial θ_{ap} aparente con respecto a la superficie plana ideal del sólido (línea de trazos en la **Fig. III-18**) debe aumentar considerablemente en comparación con el verdadero ángulo interfacial θ. Para un gran número de estrías en la superficie del sólido esto conduce a la diferencia entre el ángulo medio de aflujo y el de reflujo.

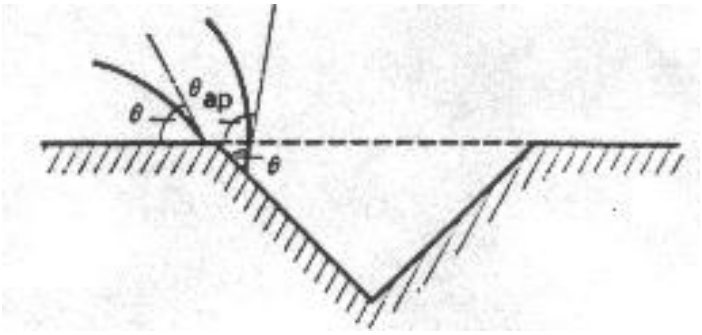


Figura III-18.- Esparcimiento de una gota sobre una superficie rugosa.

Superficies solubles o móviles.

Cuando hay considerable solubilidad de la sustancia del cuerpo sólido en el líquido humectante, es posible una causa más de los fenómenos de histéresis, a saber, la variación del perfil de la superficie del sólido en contacto con la fase líquida. Se trata de que en la humectación no se realiza la condición de la total compensación de todas las tensiones superficiales; como se advierte de la **Fig. III-10**, la componente vertical del vector σ_{LG} no encuentra compensación desde el lado de las tensiones superficiales de las otras dos superficies. Durante el contacto de la gota del líquido con una fase sólida insoluble en dicho líquido, esta componente vertical del vector σ_{LG} se equilibra por la reacción elástica del sólido. Un cuadro distinto se observa al aplicar una gota de líquido a la superficie de otro líquido: en este caso todas las fases son fácilmente movibles, y la condición de equilibrio corresponde a una completa igualdad vectorial que lleva el nombre de ***ecuación de Neumann***:

$$\vec{\sigma}_{L1G} + \vec{\sigma}_{L2G} + \vec{\sigma}_{L1L2} = 0 \qquad \text{(III-25)}$$

Condiciones similares pueden realizarse también para una gota de líquido en la superficie de un sólido si existe una solubilidad notable de éste en la sustancia de la fase líquida: en este caso, la difusión a través del líquido es capaz de llevar el sistema al estado de verdadero equilibrio descrito por la ecuación de Neumann:

$$\vec{\sigma}_{LG} + \vec{\sigma}_{SG} + \vec{\sigma}_{SL} = 0 \qquad \text{(III-25a)}$$

En este caso, en la superficie de la fase sólida se forma paulatinamente un hoyo, y la superficie de separación del sólido con el liquido también adquiere forma esférica (**Fig. III-19**).

Entonces, para describir el equilibrio es necesario introducir dos ángulos: θ_1, entre la superficie de la gota y la continuación de la superficie de separación sólido - gas, y θ_2, entre el límite de separación de las fases sólida y líquida y la continuación de la superficie sólido - gas. El equilibrio en el plano de la superficie de la fase sólida se define por la condición:

$$\sigma_{SG} = \sigma_{LG} \cos\theta_1 + \sigma_{SL} \cos\theta_2 \qquad \text{(III-25b)}$$

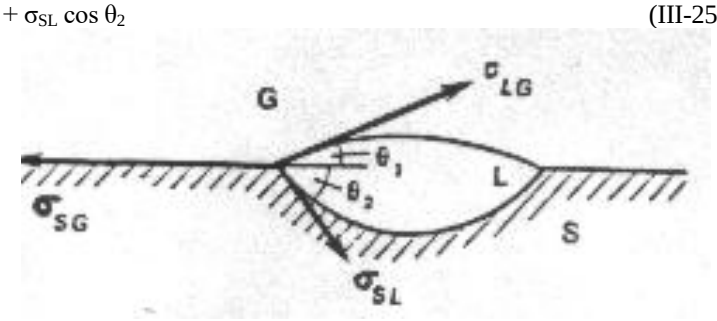


Figura III-19.- Equilibrio completo de una gota en una superficie sólida soluble, según Neumann.

En el plano perpendicular es válida la relación

$$\sigma_{LG} \operatorname{sen}\theta_1 = \sigma_{SL} \operatorname{sen}\theta_2 \qquad \text{(III-25c)}$$

Los ángulos θ_1 y θ_2 pueden determinarse previa congelación del líquido, en la probeta cortada

perpendicularmente a la línea de humectación. Para una tensión superficial conocida del líquido σ_{LG}, la medición de estos dos ángulos da la posibilidad de hallar simultáneamente tanto la tensión superficial de la fase sólida σ_{SG}, como la tensión interfacial σ_{LG}; este método se denomina ***método de la "gota neutra"***.

Procesos análogos de variación del perfil de la superficie de un sólido durante el contacto con una fase liquida pueden operarse también en los lugares de afloramiento (salida a la superficie) de los bordes de los granos. En este caso, a lo largo del borde del grano se forma una estría. Para granos de la misma composición y orientación con respecto al límite entre éstos, la condición de equilibrio en el vértice de esta estría se define por la relación

$$\cos \varphi/2 = \frac{\sigma_{b.gr}}{2\sigma_{SL}} \qquad \text{(III - 26)}$$

donde φ es el llamado ***ángulo diedro*** (**Fig. III-20**). Si la energía libre interfasial del límite de separación de las fases sólida y líquida es pequeña, mientras que la energía del borde del grano $\sigma_{b.gr}$ es grande, entonces puede cumplirse la condición de Gibbs - Smith:

$$\sigma_{b.gr} \geq 2\,\sigma_{SL} \qquad \text{(III-27)}$$

En este caso, es ventajoso desde el punto de vista termodinámico, que la fase líquida penetre a lo largo del borde del grano dando lugar a la formación de una fina capa líquida intermedia **(Fig. III-21)**.

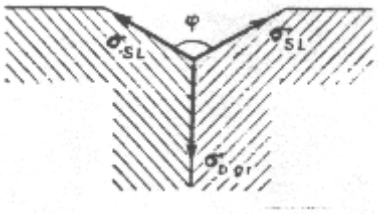


Figura III-20.- Angulo diedro de equilibrio φ durante la formación de una estría de decapado.

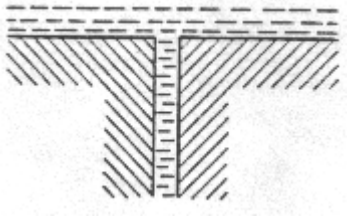


Figura III-21.-Formación de una capa intercalada líquida entre los granos de un policristal al cumplirse la condición de Gibbs-Smith.

Tal difusión de la fase líquida por los bordes de los granos de los materiales policristalinos se ha observado en una serie de sistemas (por ejemplo, Zn - Ga, Cu - Bi, NaCl - H_20); hay motivos para suponer que con este fenómeno está relacionada una serie de procesos geológicos, por ejemplo, el transporte de sustancias en la Tierra que conduce a la formación de yacimientos.

18.-Esparcimiento sobre líquidos

Regresemos a la cuestión que hemos abordado brevemente antes acerca del comportamiento de una gota de líquido en la superficie dc otro líquido. Ante todo, cabe señalar que al cumplirse la regla de Antónov el trabajo de esparcimiento W_{esp} es igual a cero y, por consiguiente, también son iguales a cero los ángulos θ_1 y θ_2. Debido a ello, sólo pueden formarse ángulos interfasiales finitos para los líquidos que ***no*** se someten a la regla de Antónov. Así, por ejemplo, para el sistema sulfuro de carbono - agua el trabajo de esparcimiento es negativo:

$$W_{esp} = \sigma_{L1G} - \sigma_{L2G} - \sigma_{L1L2} = 72{,}5 - 31{,}5 - 48 = -7\ \text{mJ/m}^2$$

a lo que corresponden valores finitos de los ángulos θ_1 y θ_2. Una situación especial puede tener lugar para los sistemas en los cuales es obedecida la regla de Antónov, pero la sustancia de una de las fases hace disminuir fuertemente la tensión superficial de la otra fase, por ejemplo, al aplicar una gota de alcohol octílico a la superficie de agua pura; en este caso, en condiciones de no equilibrio, cuando la capa de adsorción en la

superficie no tiene tiempo para formarse, puede realizarse el esparcimiento con un trabajo considerable W_{esp}.

Para el alcohol octílico tal valor de no equilibrio ("inicial") del trabajo de esparcimiento es igual a W_{esp} = 72,75 -27,5 - 8,25 = 37 mJ/m^2. Después del establecimiento del equilibrio, cuando las fases llegan a ser mutuamente saturadas, y en la superficie del agua se forma una capa de adsorción de alcohol octílico, el trabajo de esparcimiento se acerca a cero: se cumple la regla de Antónov.

Como señaló Frumkin, también durante la humectación de un sólido se debe tomar en consideración la posibilidad de la formación en su superficie de una capa de adsorción o de una película fina en equilibrio con la fase líquida macroscópica; la formación de esta capa puede efectuarse ya sea mediante la transferencia de la sustancia de la fase líquida a través del vapor, o bien, por un mecanismo de difusión (migración) de las moléculas de líquido por la superficie del sólido.

19.-Cinética de humectación y esparcimiento

Para concluir, se verán ahora las leyes cinéticas de humectación y esparcimiento: en la variación del radio de la superficie mojada r_1 con el tiempo. Si el volumen V de la gota aplicada a la superficie del sólido es constante, el aumento del radio de la gota conduce a la disminución de su espesor medio $h \propto V/r_1^2$. Como se ha señalado antes, durante el esparcimiento, por unidad de la longitud del perímetro de la gota actúa una fuerza igual a W_{esp}. Esta fuerza, en lo fundamental, se compensa por la fuerza de la resistencia viscosa de la fase líquida que se esparce. Este proceso, por sus leyes generales, se asemeja al de adelgazamiento de las películas planas simétricas examinado en el capítulo IX; en este capitulo se demostrará que el espesor de la capa de líquido h al salir éste del huelgo plano disminuye con el tiempo t proporcionalmente a $t^{-1/2}$, de modo aproximado; en consecuencia, el radio de la gota resulta proporcional al tiempo elevado a 1/4.

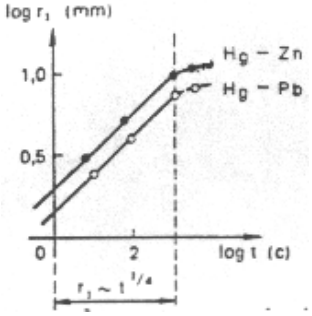


Figura III-22.- Cinética de esparcimiento de una gota de Hg sobre Zn y sobre Pb.

Esta dependencia $r_1 \propto t^{1/4}$, en efecto, describe bien en muchas ocasiones la cinética de esparcimiento en la etapa más prolongada del proceso; a título de ejemplo, en la **Fig. III-22**, en coordenadas logarítmicas, se insertan los resultados de la observación del esparcimiento de gotas de mercurio sobre cinc y plomo que corresponden a un valor del exponente del tiempo de cerca de 0,27.

Para una ***humectación limitada*** de un sólido por un líquido se supone que la superficie de la gota de pequeñas dimensiones conserva la forma esférica, mientras que el aumento, en el tiempo, del área de contacto del líquido con la superficie del sólido está relacionado con la disminución paulatina, en función del tiempo, del ángulo de contacto de aflujo $\theta_{afl} = \theta_{afl}(t)$ hasta el valor de equilibrio. La fuerza motriz de este proceso por unidad de longitud del perímetro de humectación se determina por la expresión

$$W_{hum} = \sigma_{SG} - \sigma_{SL} - \sigma_{LG} \cos \theta_{afl}(t) = \sigma_{LG}[\cos \theta_o - \cos \theta_{afl}(t)] \qquad \text{(III-28)}$$

donde θ_o es el ángulo interfasial de equilibrio.

La cinética de la variación del ángulo interfacial y del radio y el área de la superficie mojada relacionados con el primero depende de la viscosidad del líquido, del tamaño de la gota y del grado de aproximación al valor de equilibrio del ángulo interfacial, y en la etapa inicial puede ser determinado también por las fuerzas inerciales.

20. Utilización de las sustancias tensioactivas para gobernar los procesos de humectación y de humectación selectiva

La disminución de la tensión superficial de las interfases con la adsorción de sustancias tensioactivas de distinta naturaleza crea la posibilidad de una regulación fina de las condiciones de humectación y de

humectación selectiva de las superficies de las fases sólidas por líquidos. Examinemos los caminos de esta dirección de la humectación en el ejemplo más importante y característico de utilización de las sustancias tensioactivas orgánicas para la hidrofilización y la hidrofobización de las superficies.

Se pueden destacar dos caminos principales de utilización de las sustancias tensioactivas para controlar las propiedades de la superficie de un sólido: 1) aplicación previa a su superficie de una capa de adsorción fijada con suficiente fuerza que conduce a la modificación de la superficie, y 2) introducción de las sustancias tensioactivas directamente en el líquido (o en uno de los líquidos) en contacto con el cual se encuentra el sólido.

La modificación de la superficie de la fase sólida mediante la aplicación previa de la capa de adsorción puede llevarse a cabo por diferentes métodos dependiendo de la naturaleza de la sustancia tensioactiva y del carácter de su interacción con la superficie sólida. Así, por ejemplo, se puede disolver la sustancia tensioactiva en un líquido de polaridad opuesta al sólido; en este caso, de acuerdo con la regla de igualación de las polaridades, tendrá lugar la adsorción de la sustancia tensioactiva en la interfase. De este modo puede realizarse la hidrofilización de superficies no polares tratándolas con soluciones acuosas de sustancias tensioactivas, o viceversa, la hidrofobización de superficies polares mediante la adsorción de sustancias tensioactivas a partir de una solución en hidrocarburo. Sin embargo, un método más conveniente de hidrofobización de las superficies polares es la utilización de sustancias tensioactivas susceptibles de quimiosorción en tales superficies y a partir de la solución acuosa, lo que permite evitar la utilización de solventes hidrocarbonados tóxicos e inflamables. El empleo de sustancias tensioactivas susceptibles de quimiosorción da la posibilidad de conseguir una alta estabilidad de fijación de la capa de adsorción en la superficie del sólido. En este caso, es importante, sin embargo, no "sobreaceitar" la superficie: las soluciones de sustancias tensioactivas utilizadas deben ser lo suficientemente diluidas para que no se cree una segunda capa con orientación inversa de las moléculas de sustancias tensioactivas (**véase la fig. III-23**).

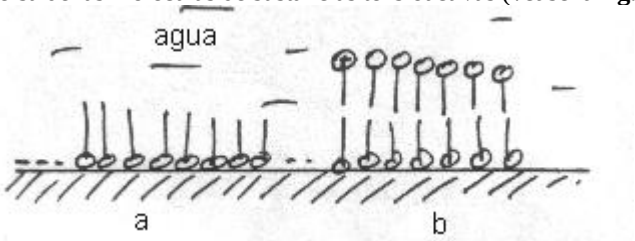


Figura III-23.- Hidrofobización de una superficie hidrofílica (a) y sobreaceitación (b) por exceso de surfactante.

La alta estabilidad de fijación de la capa de adsorción se logra también al usar sustancias tensioactivas macromoleculares que se adsorben irreversiblemente.

Con la ***introducción de las sustancias tensioactivas en la fase líquida aplicada a la superficie del sólido*** la adsorción se realiza en los límites de separación del líquido con el aire y con un sólido; puede tener lugar también el proceso, por regla general más lento, de migración de las sustancias tensioactivas por la superficie libre de la fase sólida. La disminución de la tensión superficial del líquido por la adsorción de las sustancias tensioactivas, de acuerdo con la ecuación de Young (III-16):

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LG}}$$

conduce al crecimiento del valor del cos θ, es decir, mejora algo la humectación solamente en el caso de un ángulo interfacial agudo formado por el líquido puro en la superficie del sólido. Tales sustancias, que se adsorben en el límite líquido - vapor desempeñan, por consiguiente, la función de agentes humectantes débiles; con mayor frecuencia se utilizan para mejorar la humectación de las superficies polares con agua. Por el mecanismo de su acción pertenecen al primer grupo de sustancias tensioactivas, de acuerdo con la clasificación de dichas sustancias propuesta por Rebínder (véase el capítulo II).

Una modificación más radical de las propiedades de la superficie ocurre al introducir en la fase líquida sustancias tensioactivas de otros tres grupos capaces de adsorberse enérgicamente en la interfase. Si tiene lugar la adsorción física de las sustancias tensioactivas correspondiente a la regla de igualación de las polaridades, entonces la humectación de las superficies mejora bruscamente, hasta el paso al esparcimiento. Así, por ejemplo, las superficies de los materiales hidrófobos pueden mojarse por el agua al añadir a ésta las

más diversas sustancias tensioactivas susceptibles de adsorberse en la interfase agua - aceite. Por el contrario, la hidrofobización de la superficie es posible, como ya se ha señalado eon anterioridad, durante la introducción en la solución acuosa de sustancias tensioactivas que experimentan quimiosorción; este fenómeno se utiliza ampliamente en los procesos de enriquecimiento por flotación de minerales y se analizará más detenidamente en un párrafo posterior.

En la manipulación de la humectación selectiva las sustancias tensioactivas pueden introducirse tanto en la fase acuosa (solubles en agua), como en la de aceite (solubles en aceite). Dependiendo de la naturaleza de las sustancias tensoactivas aquí puede realizarse tanto la hidrofilización, como la hidrofobización de la superficie.

21.-Humectación y ángulo de contacto:

Una característica cuantitativa de los procesos que analizamos es la variación del valor del cos θ con la concentración, o bien, en el caso más general que incluye el esparcimiento, la dependencia de la relación de las tensiones superficiales de la concentración

$(\sigma_{SG} - \sigma_{SL})/\sigma_{LG}$ o bien $(\sigma_{SL2} - \sigma_{SL1})/\sigma_{L1L2}$

(humectación) (humectación selectiva)

en función de la concentración **(Fig. III-24)**.

Durante la humectación con una solución de sustancia tensioactiva que se adsorbe tan sólo en el límite de separación agua - aire, la variación del ángulo interfasial está relacionada, únicamente, con la dependencia de la tensión superficial del agua con respecto a la concentración de la solución. Esta dependencia puede describirse mediante la ecuación de Szyszkowski (II-22), por lo tanto

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LG}} = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SL}}{\sigma_o - b\ln(Ac + 1)} \qquad \text{(III-29)}$$

Para concentraciones pequeñas (en la zona de Henry; véase el capítulo II), cuando $\ln(Ac + 1) \approx Ac$, se puede escribir con aproximación

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SL}}{\sigma_o - Abc} = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SL}}{\sigma_o} \cdot \frac{1}{(1 - Abc/\sigma_o)}$$

y $(1 + Abc/\sigma_o)^{-1} = 1 - Abc/\sigma_o + (Abc/\sigma_o)^2 - (Abc/\sigma_o)^3 + \ldots \approx 1 - Abc/\sigma_o$ si $Abc/\sigma_o < 0$

por lo que:

$$\cos\theta \approx \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SL}}{\sigma_o}(1 + \frac{Abc}{\sigma_o}) = \cos\theta_o(1 + \frac{Abc}{\sigma_o}) \qquad \text{(III-29a)}$$

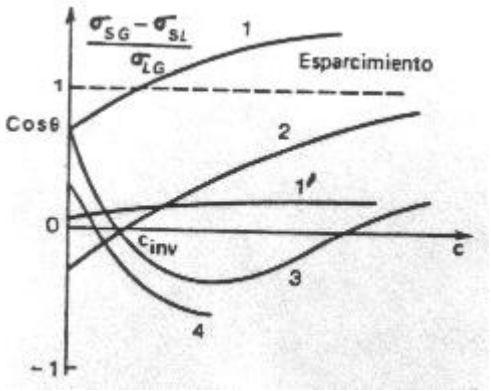


Figura III-24.- Isotermas de hidrofilización (curvas 1, 1' y 2) y de hidrofobización (curvas 3 y 4) de superficies sólidas por medio de soluciones de surfactantes. 1: buen mojado inicial por el líquido puro, 1': mal mojado inicial por el líquido puro.

es decir, la dependencia del cos θ con c tiene un tramo inicial lineal cuya pendiente es proporcional al coseno del ángulo interfacial θ_o, formado en la superficie sólida por el agua pura (véase la **Fig. III-24, curvas 1 y 1'**); el empleo de tales agentes humectantes débiles que rebajan sólo el valor de σ_{LG} es eficaz, únicamente, cuando existe una mojadura relativamente buena de las superficies por el líquido puro (agua); en este caso, puede observarse también una transición al esparcimiento (véase la **Fig. III-24, curva 1 superior**).

Si la adsorción de la sustancia tensioactiva tiene lugar también en la superficie de separación de un sólido hidrófobo con el agua, entonces la dependencia de cos θ con c es determinada tanto por la disminución de la tensión superficial del agua, como por la disminución de la tensión superficial del límite de separación del agua con la fase sólida. Si se supone que a estas dos superficies les es aplicable la ecuación de Szyszkowski con valores próximos de la actividad de adsorción A_{LG} y A_{SL} (suposición razonable porque A depende principalmente de μ_o y no de $\mu_o^{(s)}$) se puede escribir

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SLo} + b\ln(A_{SL}c + 1)}{\sigma_{LGo} - b\ln(A_{LG}c + 1)} \approx \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SLo} + A_{SL}bc}{\sigma_{LGo} - A_{LG}bc} = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SLo}}{\sigma_{LGo} - A_{LG}bc} + \frac{A_{SL}bc}{\sigma_o - A_{LG}bc} =$$

$$= \cos\theta\,(1 + A_{LG}bc/\sigma_{LGo}) + \frac{A_{SL}bc}{\sigma_{LGo}}(1 + A_{LG}bc/\sigma_{LGo}) = \cos\theta\,(1 + A_{LG}bc/\sigma_{LGo}) + \frac{A_{SL}bc}{\sigma_{LGo}} + \frac{A_{SL}A_{LG}b^2c^2}{(\sigma_o)^2}$$

$$\approx \cos\theta_o\left(1 + \frac{A_{LG}bc}{\sigma_{LGo}}\right) + \frac{A_{SL}bc}{\sigma_{L:Go}} \qquad \text{(III-30)} \qquad \left|\frac{A_{LG})^2b^2c^2}{(\sigma_{LGo})^2}\right| \approx \frac{A_{LG})^2b^2c^2}{(\sigma_{LGo})^2} \ll 1$$

La comparación de las expresiones (III-29) y (III-30) demuestra que en la adsorción de una sustancia tensioactiva a partir de su solución acuosa en ambas superficies, agua - aire y agua - fase sólida (véase la **fig. III-24, curva 2**) tiene lugar una hidrofilización más eficaz de la superficie del material hidrófobo. E1 valor de la concentración a la cual cos θ = 0, es decir, la transición de la no humectación a la humectación, se denomina ***punto de inversión de la humectación*** (c_{inv}).

Durante la quimiosorción de la sustancia tensioactiva en una superficie hidrófila a partir de la solución acuosa, pueden observarse dos puntos de inversión de la humectación: como se ha señalado antes, el aumento inicial del ángulo interfacial puede ser seguido por su disminución debido a la "sobreaceitación" de la superficie (véase la **Fig. III-24, curva 3**):

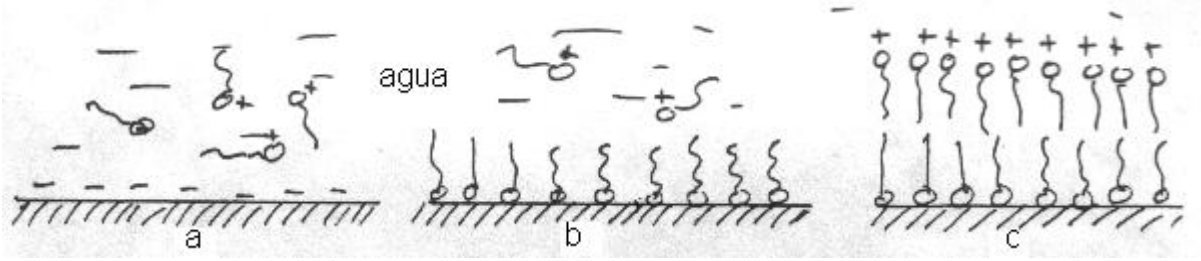


Figura III-25. Proceso de modificación de la afinidad de una superficie por quimisorción de un surfactante. a) superficie hidrofílica que se moja, b) superficie con capa quimiadsorbida que no se moja, c) superficie hidrofilizada nuevamente por sobreaceitación.

Durante la ***humectación selectiva*** (vale recordar que en este caso el ángulo θ se cuenta en la fase más polar: en el agua) las leyes generales de la influencia de las sustancias tensioactivas solubles en agua sobre el cos θ son análogas a las examinadas antes para la humectación. A diferencia de lo expuesto, las sustancias tensioactivas solubles en aceites son capaces tan sólo de oleofilizar la superficie por su adsorción física o quimiosorción en la superficie polar (véase la **Fig. III-24, curva 4**). En la humectación selectiva de una superficie hidrófoba las sustancias tensoactivas solubles en aceites son susceptibles de adsorción solamente cn la superficie agua - aceite; en este caso aumentan el ángulo interfacial. Para la hidrofobización de la superficie el valor de $(\sigma_{SL2} - \sigma_{SL1})/\sigma_{L1L2}$ puede Ilegar a ser menor que -1; a ello corresponde el esparcimiento de la fase de aceite sobre el límite de separación del sólido con el agua y el completo desalojo de la última. De modo análogo, con la total hidrofilización de la superficie la fase acuosa desaloja la de aceite.

Para todas las ocasiones en que la sustancia tensioactiva se introduce directamente en la fase líquida que está en contacto con la superficie sólida, es característica una marcada histéresis de la humectación: la disminución (o el aumento durante la quimiosorción) del ángulo interfasial se produce paulatinamente, a medida que en las nuevas superficies cubiertas de fase líquida la adsorción de la sustancia tensioactiva tiene tiempo de realizarse. Es particularmente importante el papel perteneciente a la cinética de la adsorción y a la difusión de las sustancias tensioactivas cuando con la ayuda de dichas sustancias se gobierna la impregnación

capilar: en este caso, de acuerdo con los datos de Churáiev, la solución que se absorbe en los capilares se empobrece rápidamente en sustancias tensioactivas debido a la adsorción en sus paredes, de modo que la velocidad del proceso de impregnación puede restringirse por el suministro por difusión de las sustancias tensioactivas desde el volumen de la solución hacia los meniscos en los poros.

22.-Aplicaciones

Todos los métodos enumerados de empleo de las sustancias tensioactivas para gobernar la humectacíón y la humectación selectiva, así como para la modificación de la superficie se utilizan ampliamente en la técnica.

En primer lugar, se destaca la utilización de sustancias tensioactivas como las llamadas ***"sustancias textiles auxiliares"*** en la mayoría de las etapas de transformación de todas las fibras naturales y sintéticas. Entre éstas se encuentran: el lavado de la lana bruta; la ***"aceitación"***, o sea, la hidrofobización de las fibras con el fin de proteger su superficie contra deterioros y disminuir la adherencia de éstas; la ***"suavización"***, es decir, la modificación adsortiva de la tela; el empleo de sustancias tensioactivas en los procesos de teñido de las telas y de estampado en éstas de dibujos, así como la utilización de tipos tan especiales de tratamiento de las telas como la aplicación de recubrimientos antiestáticos (que impiden la electrización) e ***"hidrofobizantes" (hidrófugos)***.

La modificación de la superficie de los sólidos se aplica ampliamente para la regulación de las propiedades superficiales de los rellenos de las gomas, de los polímeros sintéticos y de otros materiales (véase más detalladamente en el capítulo XI). La aplicación de las capas de adsorción "hidrofobizantes" que modifican la superficie se utiliza para prevenir la aglutinación de polvos higroscópicos (abonos), para la protección de los metales contra la corrosión y en otros procesos.

La introducción de sustancias tensioactivas en el agua, en las soluciones acuosas y en las emulsiones para mejorar la humectación de diferentes superficies encuentra amplio empleo durante el tratamiento de las plantas con pesticidas. Este proceder está relacionado con el hecho de que la superficie de las hojas de las plantas es hidrófoba, y para mejor adherencia de las gotas de los pesticidas es necesaria la hidrofilización de las hojas. Las sustancias tensioactivas se introducen también en la composición de los pegamentos preparados sobre la base de agua, en particular, emulsivos. La adición de sustancias tensioactivas mejora la humectación de las superficies con el agua durante la extinción de incendios; este factor es de especial importancia en la extinción de los incendios en las turberas por cuanto la superficie de la turba seca es hidrófoba, y el agua sin sustancias tensioactivas no se embebe en ésta. Las soluciones acuosas de agentes humectantes se emplean también eon el fin de disminuír la formación de polvo en las minas de carbón. La hidrofilización de las superficies es necesaria, además, al aplicar una capa fotosensible a los materiales fotográficos y cinematográficos.

La dirección de la humectación selectiva con la ayuda de las sustancias tensioactivas hidro- y oleosolubles constituye la base de muchos procesos tecnológicos; entre éstos, uno de los más importantes es la ***extracción del petróleo.*** El petróleo -que es una mezcla de sustancias de composición compleja, entre las cuales se hallan sustancias tensioactivas macromoleculares naturales, por ejemplo, los asfaltenos- yace en rocas hidrófilas junto con agua fuertemente salina. La adsorción de los componentes tensioactivos en las rocas conduce a su oleofilización y a la humectación selectiva por el petróleo, con la particularidad de que los sectores de rocas hidrofobizadas se alternan con los hidrófilos que están en contacto con el agua.

Después de la perforación del pozo, por regla general, resulta necesario facilitar el acceso del petróleo a éste, o, como dicen los especialistas, "destapar el colector". Para lograr este objetivo puede ayudar la inyección al pozo de una solución de sustancia tensioactiva susceptible de quimiosorción y capaz de hidrofobizar los sectores hidrófilos de las rocas, con lo cual se facilita el acceso del petróleo al pozo por las grietas y canales capilares. Durante la subsiguiente explotación del pozo lo más importante es asegurar la extracción más completa posible del petróleo a partir del estrato; lamentablemente, incluso en las condiciones más favorables se consigue extraer no más de 50 a 70 % del petróleo y, con frecuencia, tan sólo de 30 a 40 % o menos.

Para aumentar el grado de extracción del petróleo a partir de las rocas se recurre a la llamada inundación fuera del campo: a una serie de pozos auxiliares que rodean el pozo central de explotación se inyectan agua, soluciones de sustancias tensioactivas o composiciones complejas llamadas "soluciones micelares" (véase el capítulo VIII) que mejoran la humectación selectiva de las rocas con el agua, contribuyendo con ello a desplazar el petróleo hacia el pozo de explotación.

En la dirección de la humectación selectiva se basan los procesos de ***lavado,*** de eliminación de las impurezas no polares a partir de las superficies polares (véase más detalladamente el capítulo X). Entre otros ejemplos de regulación de la humectación selectiva se puede nombrar la impresión offset, en la cual se utiliza la diferencia en la humectación por la tinta de los elementos de impresión y de los espacios (blancos): los

elementos de impresión se someten a hidrofobización en la forma que lleva la imagen, mientras que los blancos entre dichos elementos quedan hidrófilos. La tinta preparada a base de hidrocarburos, sin tocar los blancos, moja selectivamente los elementos de impresión y, después, se transfiere de éstos al papel.

Un procedimiento tecnológico interesante de utilización de la quimiosorción de las sustancias tensioactivas solubles en agua para la hidrofobización de la superficie de los polvos hidrófilos es la fabricación de pigmentos para las pinturas al óleo. Los pigmentos altamente dispersos se obtienen por medio de una reacción química en la fase acuosa; en la solución se introduce una sustancia tensioactiva soluble en agua y susceptible de quimiosorción que produce la hidrofobización de la superficie del pigmento. Esto permite, de inmediato, hacer pasar el pigmento a la fase de aceite.

En el presente párrafo se han insertado solamente algunos de los ejemplos más representativos e importantes de dirección de la humectación con la ayuda de sustancias tensioactivas orgánicas. Aquí no tenemos la posibilidad de tocar una serie de otras ramas donde la humectación también tiene mucha importancia, por ejemplo, la humectación en los sistemas de altas temperaturas con la participación de sustancias tensioactivas de otra naturaleza: óxidos, sales y silicatos que ejercen una influencia sustancial, en muchos casos todavía no aclarada definitivamente, en los procesos como la interacción del acero con la escoria y otros muchos.

En el siguiente párrafo se analizará más detalladamente uno de los procesos más difundidos de la técnica moderna basado en la regulación fina de la humectación, a saber, el enriquecimiento de los minerales por flotación.

23. Flotación

Uno de los procesos tecnológicos empleados en gran escala, proceso que se basa en la utilización de la humectación, es el enriquecimiento y la separación por flotación de las rocas. Se distinguen las flotaciones por espuma, por aceite y en película. El fundamento de todos los tipos de flotación lo constituye la diferencia entre la humectación de las partículas de la ganga y la del mineral valioso que se extrae por la fase líquida. En las flotaciones por espuma y en película la roca valiosa, mal humectada por el agua, se concentra en el límite agua-aire, y la ganga bien mojada pasa al agua. En la flotación por espuma la roca desmenuzada se agita enérgicamente en agua a través de la cual se burbujea aire. Las partículas del mineral valioso (de tamaño relativamente pequeño) son captadas por las burbujas de aire que en forma de espuma ascienden a la superficie del agua, de donde esta espuma se quita mecánicamente y se suministra para la siguiente transformación. En la flotación en película las partículas de la roca desmenuzada se vierten en la superficie del agua corriente, con la particularidad de que las partículas del mineral valioso quedan en la superficie del agua, mientras que las de la ganga descienden al fondo. Menos frecuentemente se utiliza la flotación por aceite en la cual para el arrastre de las partículas del mineral valioso se utilizan gotitas de aceite, es decir, la formación de espuma se sustituye por la formación de una emulsión.

Examinemos más detalladamente las bases de la flotación tomando a título de ejemplo la flotación por espuma. Supongamos que en el límite entre el agua y el aire -plano o perteneciente a una burbuja lo suficientemente grande- está colocada una partícula esférica de radio r **(Fig. III-26)**.

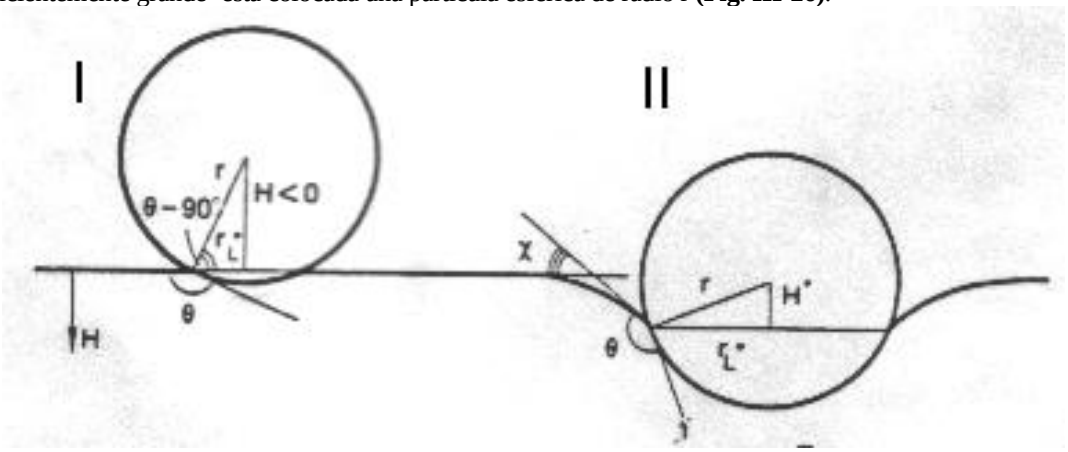


Figura III-26.-Disposición de una partícula esférica hidrofóbica en la superficie del agua sin tener en cuenta la gravedad (I) y teniendo en cuenta la acción de la gravedad (II).

En ausencia de gravedad el equilibrio corresponde a una posición tal (posición I) en que el ángulo entre la superficie plana del agua y la superficie de la partícula es igual al ángulo de contacto de humectación θ. La distancia desde la superficie del agua hasta el plano diametral horizontal es igual en este caso a H = r cos

θ. Cuando la superficie de la partícula se moja con agua ($\theta < 90^o$), la magnitud H es positiva, y la partícula, más que a la mitad está sumergida en el agua; cuando nos encontramos con la no humectación ($\theta > 90^o$), la magnitud H es negativa, y la partícula se sumerge en el agua solamente de un modo insignificante. El radio de la circunferencia de humectación formado por el borde del menisco es igual a $r_L = r \text{ sen } \theta$.

Si la densidad de la partícula es mayor que la del agua, entonces, por acción de la fuerza de gravedad, la partícula se sumerge en el agua, y la superficie del agua se "comba" formando con la horizontal el ángulo χ; esta circunstancia conduce a la variación de los valores de H y de r_L. Considerando (en ausencia de histéresis) que el ángulo de humectación permanece constante, para los nuevos valores H^* y r_{L*} (posición II) se puede escribir:

$$H^* = r \cos (\theta - \chi); \; r_L^* = r \text{ sen } (\theta - \chi)$$

Puesto que en ambas expresiones entra de modo explícito χ, resulta que en el examen ulterior es conveniente utilizar precisamente el ángulo χ como parámetro variable (en lugar de H^*).

La fuerza de flotación que se genera es igual a

$$F = 2\pi r_L^* \sigma_{LG} \text{ sen } \chi = 2\pi r \text{ sen } (\theta - \chi) \text{ sen } \chi \, \sigma_{LG}$$

El valor máximo de la fuerza de flotación ($F_{máx}$) tendrá lugar a condición de que

$$\frac{dF}{d\chi} = 2\pi r\sigma_{LG} [\text{sen } (\theta - \chi)\cos \lambda - \text{sen } \chi \cos (\theta - \chi)] = = 2\pi r\sigma_{LG} \text{ sen } (\theta - 2\chi) = 0$$

o sea, cuando $\chi = \theta/2$.

De aquí, para el peso máximo de la partícula $F_{máx}$ (teniendo en cuenta la fuerza ascencional de Arquímedes) hallamos:

$$F_{máx} = 2\pi r\sigma_{LG} \text{ sen}^2 (\theta/2) \qquad \text{(III-31)}$$

De la expresión (III-33) se desprende que la flotación es posible para cualquier ángulo finito $\theta > 0$, pero que la fuerza de flotación es tanto menor cuanto menor es el valor del ángulo interfasial.

Además de las condiciones de humectación, en el proceso fisicoquímico complejo de flotación pueden desempeñar un papel considerable los procesos de acercamiento de las partículas y de las burbujas con ruptura del medio que se encuentra entre éstas, así como los fenómenos de histéresis durante la humectación.

Para la realización práctica de la flotación es necesario que la fuerza de flotación sea mayor que la de gravedad de las partículas. Esto se consigue por la elección óptima de las dimensiones de las partículas durante el machacado de la roca. Las partículas del mineral valioso y de la ganga que se separan y que se distinguen por el ángulo interfacial de humectación tienen, de ordinario, tamaños cercanos; si las partículas de la ganga son mucho menores que las del mineral valioso, resultará que las primeras también se someterán a flotación a pesar de los pequeños valores de θ e impedirán el enriquecimiento.

La alta eficacia del método de enriquecimiento por flotación de los minerales, así como la posibilidad de separar con la ayuda de la flotación incluso minerales con propiedades químicas cercanas contenidos en las menas poliminerales, se asegura debido a la utilización de diversas sustancias tensioactivas que hidrofobizan selectivamente la superficie del mineral sometido a flotación e hidrofilizan los minerales que no se someten a flotación (o viceversa). A raíz de que la superficie específica de las rocas que se someten a enriquecimiento por flotación es relativamente pequeña, el consumo de sustancias tensioactivas -reactivos de la flotación- no es grande y puede ser un centenar de gramos por tonelada de roca. Esta circunstancia permite utilizar sustancias tensoactivas incluso relativamente complejas y caras para la regulación fina de las propiedades superficiales de los minerales que se separan.

Los reactivos de flotación empleados en este proceso se dividen en los siguientes grupos por su mecanismo de acción:

1. ***Colectores***, o "recogedores"; se trata de sustancias tensioactivas que, por regla general, son susceptibles de quimiosorción en la superficie del mineral sometido a flotación e hidrofobizan "aceitan") dicha superficie. La especificidad química claramente marcada de la quimiosorción asegura la posibilidad de llevar a cabo una flotación selectiva, o sea, separar consecutivamente los distintos minerales a partir de menas poliminerales. Como colectores se emplean, preferentemente, sustancias tensoactivas aniónicas para los minerales de carácter básico, y catiónicas, para los silicatos. Durante el enriquecimiento y separación de las

menas sulfurosas polimetálicas intervienen como colectores efectivos sustancias tensoactivas aniónicas que contienen grupos -SH (grupo tiol, o sulfhidrilo), =S (grupo tiónico, o tiocetona) y su combinación.

A estas sustancias pertenecen los xantogenatos

$$[R\text{-}OC(=S)S^-]\ Me^+$$

y los tiofosfatos, o sea, los llamados reactivos de flotación aéreos

$$[(RO)_2P(=S)S^-]\ Me^+$$

capaces de formar con los metales di y polivalentes compuestos difícilmente solubles. Un ejemplo interesante de la utilización fina de los colectores es la separación por flotación de minerales tan cercanos por sus propiedades como halita (NaCl) y silvina (KCl) a partir de su mezcla llamada silvinita; la flotación se lleva a cabo en una solución acuosa saturada de sales, sirviendo de colectores aminas superiores u otras sustancias tensioactivas.

2. ***Activadores*** de la acción de los colectores que, con frecuencia, no son tensioactivos; se trata, preferentemente, de electrólitos que modifican la superficie de las partículas y facilitan la adsorción (la quimiosorción) de las sustancias tensioactivas-colectoras, por ejemplo, el sulfuro de sodio en la flotación de los minerales de óxidos de los metales no ferrosos. Otros activadores son las sustancias que aseguran el valor prefijado del pH de la solución y un estado determinado de ionización de la superficie de las partículas minerales.

3. ***Depresores***, o sea, sustancias tensioactivas o electrólitos inorgánicos que intensifican la humectación con el agua de aquellos minerales que no deben sufrir flotación. Como depresores se utilizan ampliamente el almidón, la dextrina, la carboximetilcelulosa y otras sustancias humectantes. Para prevenir la flotación de la ganga de silicatos se emplea el vidrio soluble (silicato de sodio).

4. ***Espumantes*** débiles (a veces, desempeñan su papel los propios colectores) que aseguran la formación de espuma moderadamente estable capaz de retener en su seno las partículas minerales. La capa de espuma debe contener la menor cantidad posible de agua para facilitar el ulterior tratamiento.

Actualmente, se somete a flotación la mayoría de las menas, y a medida que se agotan los yacimientos más ricos incrementa cada vez más el papel que pertenece al enriquecimiento por flotación. A este procedimiento se someten incluso minerales relativamente baratos como carbón y azufre.

Capítulo IV

FORMACIÓN DE SISTEMAS DISPERSOS

Los sistemas dispersos ocupan una posición intermedia entre los sistemas heterogéneos macroscópicos y las soluciones moleculares, que son sistemas homogéneos. Esta circunstancia implica la posibilidad de que los sistemas dispersos se produzcan por dos caminos: por ***dispersión de las fases macroscópicas*** (formación por dispersión) y por ***condensación a partir de soluciones verdaderas*** o de ***sistemas homogéneos unicomponentes*** (formación por condensación).

En la mayoría de los casos la formación de los sistemas dispersos requiere la inversión de trabajo: ya sea suministrado desde fuera, por ejemplo, en forma de trabajo mecánico, o bien, desarrollo de procesos internos (incluyendo los químicos) en el propio sistema. Los sistemas dispersos surgidos de este modo son termodinámicamente no equilibrados y exigen para su existencia prolongada en el tiempo una estabilización especial. De lo contrario, el sistema resulta inestable: en dicho sistema no puede conservarse un tamaño estable de las partículas o la distribución de las dimensiones de las partículas; estas se agrandan, lo que lleva a la destrucción del sistema disperso, hasta su separación en fases macroscópicas. Tales sistemas dispersos, carentes de equilibrio termodinámico, se denominan ***liófobos***[75]**.**

A diferencia de los sistemas liófobos, existe una clase de sistemas dispersos capaces de producirse como resultado de una dispersión espontánea de la fase macroscópica (es decir, sin consumo de trabajo mecánico suministrado desde fuera). Estos sistemas dispersos están en equilibrio termodinámico y no necesitan una estabilización complementaria; se denominan ***liófilos***[76]**.** Las leyes generales de formación y las propiedades de los sistemas dispersos liófilos se analizarán detenidamente en el capítulo VIII.

Este capítulo trata, preferentemente, las cuestiones de formación de sistemas dispersos liófobos. Por ahora se supone que la estabilización está asegurada de algún modo. Aquí, a la par de exponer los fundamentos de termodinámica de los sistemas dispersos, se presta la máxima atención a la teoría de la formación por condensación de dichos sistemas en los procesos de separación de una nueva fase a partir de un sistema metaestable inicial. Las leyes generales de dispersión se examinan principalmente en el último capítulo, el XI, dedicado a la reología.

1.-Fundamentos de la termodinámica de los sistemas dispersos

2.-Formación de partículas por dispersión de una fase macroscópica

Analicemos el proceso de formación de un sistema disperso mediante la dispersión de una fase macroscópica, tomando como ejemplo la separación de una partícula esférica de radio r a partir de la fase macroscópica A que se encuentra en estado I correspondiente a la zona de estabilidad de esta fase. En el esquema **(Fig. IV-1)** este proceso corresponde a la transición del estado I al estado II. La formación de la partícula, a presión y temperatura constantes, requiere un consumo de trabajo igual a la variación de la energía libre de Gibbs (entalpía libre) del sistema $\Delta G_{I\to II}$. Puesto que durante el proceso de dispersión el estado físico y la composición química de la fase macroscópica A no varían, el trabajo de formación de la partícula (trabajo del proceso de dispersión) W_d, corresponde totalmente al gasto energético para la formación de la superficie nueva $A = 4\pi r^2$. Partiendo de la definición de la tensión superficial σ (véase el capítulo I), el trabajo W_d puede expresarse como

$$W_d = \Delta G_{I\to II} = 4\pi r^2\sigma \qquad \text{(IV-1)}$$

Para partículas no esféricas la expresión (IV-1) puede escribirse en un aspecto más general:

$$W_d = \Delta G_{I\to II} = \alpha d^2\sigma \qquad \text{(IV-2)}$$

donde d es una dimensión lineal de las partículas (diámetro, longitud de la arista del cubo, etc.), y α, un coeficiente de forma (para partículas esféricas $\alpha = 4\pi$).

El potencial químico μ_r del material de la partícula (estado II) aumenta en comparación con el potencial químico μ_V de la fase estable inicial (estado I) en la magnitud

[75] Literalmente, que odian al solvente.
[76] Que aman al solvente.

$$\mu_r - \mu_V = \frac{d(\sigma A)}{dn} = \frac{\sigma d(4\pi r^2)}{d[\frac{4}{3}\pi r^3/V_{mol}]} = \frac{2\sigma V_{mol}}{r} \qquad \text{(IV-3)}$$

donde n es la cantidad (en moles) de sustancia que forma la partícula esférica, y V_{mol}, el volumen molar de la sustancia en la partícula. Llegaremos a esta misma relación al multiplicar la presión capilar $\Delta p = 2\sigma/r$ por el volumen molar V_{mol} (la sustancia se considera incompresible).

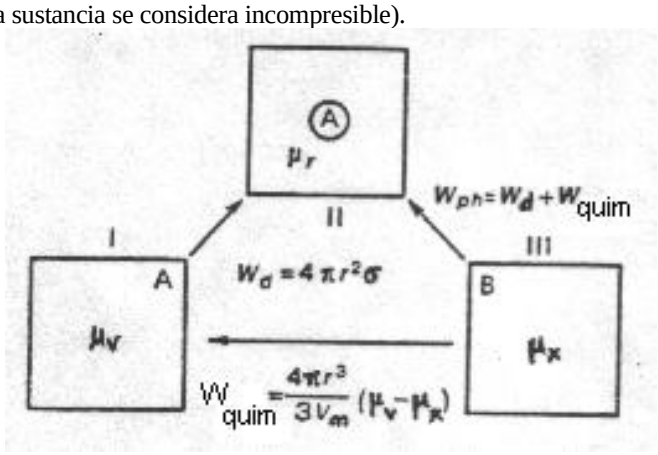


Figura IV-1.-Esquema del análisis de la termodinámica de formación de una partícula de fase dispersa.

3.-Formación de partículas por variación del estado físico o químico del material

Examinemos ahora los fundamentos termodinámicos de formación de los sistemas dispersos en condiciones tales que la aparición de la fase dispersa es acompañada de variación del estado físico o de la composición química de la fase dispersa en comparación con la fase macroscópica inicial, es decir, cuando el proceso es acompañado de transformación de fase (aparición de gotas de líquido en el vapor o en otro líquido, de cristales en la masa fundida o en la solución, etc.).

Para simplificar, analicemos la formación de una partícula unicomponente a partir de cierta fase macroscópica (y no obligatoriamente unicomponente) B (estado III) que se encuentra a la misma presión. El potencial químico de la sustancia estudiada μ_x en la fase B se diferencia del potencial químico de la sustancia en la partícula μ_r. Esta diferencia corresponde a la transición dcl sistema desde el estado III hacia el II. Puesto que las fases macroscópicas A y B correspondientes a los estados I y III, respectivamente son distintas (ya sea por su estado físico, o bien, por su composición química), son también distintos los potenciales químicos de la sustancia en estas fases, es decir, $\mu_x \neq \mu_v \neq \mu_r$.

El trabajo de formación de una partícula de la fase dispersa en un proceso de esta índole, relacionado con un cambio del estado de fase, es igual a la variación de entalpía libre G al pasar del estado III al estado II, o sea, $W_{ph} = \Delta G_{III \to II}$.

Por otra parte, esta magnitud puede representarse como suma de variaciones de G en la transición del estado III al estado I y, luego, del estado I al estado II, es decir, $\Delta G_{III \to II} = \Delta G_{III \to I} + \Delta G_{I \to II}$. Aquí $\Delta G_{III \to I}$ corresponde al trabajo de transferencia de n moles de sustancia desde la fase B (estado III) hacia la fase macroscópica estable A (estado I), o sea, al trabajo "químico" W_{quim}:

$$W_{quim} = \frac{V_{partícula}}{V_{molar}}(\mu_v - \mu_x) = \Delta G_{III \to I} = \frac{4\pi r^3}{3V_{mol}}(\mu_v - \mu_x). \qquad \text{(IV-4)}$$

La magnitud $\Delta G_{I \to II} = W_d$ está definida por la expresión (IV-1): $W_d = 4\pi r^2\sigma$.

En su totalidad, la expresión para el trabajo de formación de la partícula por transformación de fase puede ponerse como

$$W_{ph} = W_d + W_{quim} = \Delta G_{III \to II} = 4\pi r^2\sigma + \frac{4\pi r^3}{3V_{mol}}(\mu_V - \mu_x) \qquad \text{(IV-5)}$$

Por consiguiente, la magnitud del trabajo (W_{ph}) de formación de una partícula de fase dispersa a

partir de una fase macroscópica de otro estado físico o de otra composición química, se diferencia de la magnitud del trabajo de formación de las partículas a partir de la fase macroscópica en el mismo estado físico y de misma composición (W_d), en el valor del trabajo "químico" (W_{quim}), que depende de la diferencia de los potenciales químicos de la sustancia en las fases macroscópicas A y B, y está relacionado con la energía de transición de fase.

4.-Gérmenes críticos de fases nuevas

Es de gran importancia, especialmente en la descripción de los procesos de producción de nuevas fases, el caso de formación de partículas de la fase dispersa en condiciones de equilibrio de los estados III y lI, al cual corresponde la igualdad de los potenciales químicos:

$$\mu_x = \mu_r \qquad \text{(IV-6)}$$

A continuación veremos que este equilibrio es inestable. Esta es la condición de aparición de los ***gérmenes críticos de la nueva fase,*** que se expondrá en el siguiente párrafo. En el caso en que $\mu_x = \mu_r$, la expresión (IV-5) para el trabajo de formación de partículas toma la siguiente forma:

$$W_{ph} = W_c = 4\pi r_c^2\sigma + \frac{4\pi r_c^3}{3V_{mol}}(\mu_V - \mu_x) = 4\pi r_c^2\sigma - \frac{4\pi r_c^3}{3}\frac{2\sigma}{r_c} = \frac{1}{3}\sigma A \qquad \text{(IV-7)}$$

$$= -\frac{2\sigma V_m}{r}$$

esta relación fue inicialmente obtenida por Gibbs. De este modo, la condición de equilibrio (inestable) entre la partícula y la solución madre, es que el trabajo de formación de la partícula es 1/3 del trabajo de formación de su superficie: $W_{nph} = (1/3)W_d$, en tanto que 2/3 de W_d se compensan por el trabajo "químico" relacionado con la ventaja energética de la transición de fase. Teniendo en cuenta este factor, la expresión general (IV-5) para la magnitud W_{ph} puede representarse también en la forma de

$$W_{ph} = \frac{1}{3}\sigma A + \frac{4\pi r^3}{3V_{mol}}(\mu_r - \mu_x) \qquad \text{(IV-8)}$$

para $\mu_x = \mu_r$, esta expresión se transforma en (IV-7), y para $\mu_x = \mu_v$, en (IV-1). Para sistemas multicomponentes, la expresión (IV-8) debe anotarse en la siguiente forma:

$$W_{ph} = \frac{1}{3}\sigma A + \sum_i (\mu_{ir} - \mu_{ix})n_i \qquad \text{(IV-8a)}$$

donde la suma se realiza por todos los i componentes. En adelante, para mayor sencillez, se analizarán preferentemente sistemas unicomponentes.

5.-Efecto de la entropía

Anteriormente, se han examinado las relaciones termodinámicas que describían el "acto unitario" de formación de los sistemas dispersos: ***la separación de una sola partícula*** de la fase dispersa. El paso desde el análisis de la termodinámica de formación de una partícula individual hacia la evaluación de la variación de la energía libre con la aparición del ***sistema disperso*** que contiene una multitud de partículas requiere tener en cuenta su número. Con este fin, en las expresiones que determinan el trabajo que se consume, se introduce como factor el número de partículas N''_1 formadas en el volumen total del sistema. Sin embargo, un análisis más completo demuestra que aquí se añade otro factor muy importante: la participación de las partículas en el movimiento térmico. o sea, la entropía del sistema coloidal.

El papel jugado por los factores entrópicos relacionados con el movimiento térmico de las partículas coloidales se toma en consideración (comúnmente, en forma no explícita) también en el análisis de las propiedades cinético-moleculares de los sistemas dispersos (véase el capítulo V). Volmer, por primera vez, examinó el papel del movimiento térmico de las partículas como factor de formación y estabilidad de los sistemas coloidales. Sin embargo, el intento hecho por March de confrontar directamente el trabajo de formación de la superficie y el factor entrópico no tuvo éxito debido a que se refería tan sólo a sistemas con altos valores de la energía interfasial σ.

Las ideas de Volmer fueron utilizados por Rebínder; en los trabajos de Schukin y Rebínder se da un análisis general del papel que el factor entrópico desempeña en la estabilidad de los sistemas dispersos, análisis que determinó los caminos de las investigaciones ulteriores en esta dirección.

Siguiendo el esquema lógico de Schukin y Rebínder, evaluemos el incremento de entropía durante la formación del sistema disperso en el proceso de dispersión de una fase macroscópica estable. Para lograrlo, consideremos un sistema disperso que contiene N_1 partículas (o $n_1 = N_1/N_A$ moles de partículas) en N_2 moles de solvente como solución ideal o regular. En este caso, el aumento de la entropía durante la formación del sistema disperso puede expresarse como el aumento de la entropía de mezcla:

$$\Delta S = R(n_1 \ln \frac{n_1 + n_2}{n_1} + n_2 \ln \frac{n_1 + n_2}{n_2}) = k(N_1 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_1} + N_2 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_2}) \qquad \text{(IV-9)}$$

En un sistema coloidal real el número de partículas de la fase dispersa es mucho menor que el número de moléculas de solvente, es decir, $N_1/N_2 << 1$: así, por ejemplo, para un contenido en volumen de partículas de la fase dispersa (de radio $r \approx 10^{-8}$ m) de cerca de 0,l %, la relación $N_1/N_2 \approx 10^{-8}$. Este hecho da la posibilidad de escribir la expresión para la entropía de formación del sistema coloidal, de modo aproximado, en la siguiente forma:

$$\Delta S \approx k_B N_1 \ln (N_2/N_1 + 1) \qquad \text{(IV-9a)}$$

o bien

$$\Delta S \approx k_B \beta N_l \qquad \text{(IV-9b)}$$

donde

$$\beta = \ln (N_2/N_1 + 1) \approx \ln N_2/N_1 \approx 15 \text{ a } 30 \qquad \text{(IV-10)}$$

Si la composición y el estado físico de la fase durante el proceso de dispersión no varían, entonces, el cambio total de la energía libre (de Helmholtz) en la formación de un sistema disperso con N_1 partículas equidimensionales de fase dispersa puede representarse de la siguiente forma:

$$\Delta F = N_1 4\pi r^2 \sigma - T\Delta S \qquad \text{(IV-11)}$$

o, de modo aproximado:

$$\Delta F \approx (4\pi r^2 \sigma - \beta k_B T) N_1 \qquad \text{(1-11a)}$$

Cuando cambia la composición de la fase, el incremento de energía libre se escribe en la forma:

$$\Delta F = \left\lceil \frac{4\pi r^2 \sigma}{3} - \beta k_B T + \frac{4\pi r^3 (\mu_r - \mu_x)}{3V_{mol}} \right\rceil N_1 \qquad \text{(IV-11b)}$$

donde μ_r y μ_x son los potenciales químicos de la sustancia en la partícula y en la fase macroscópica estable, respectivamente.

6.-Dispersión espontánea- Coloides liófilos y liófobos

Si el incremento de la entropía compensa el aumento de la energía libre relacionado con el desarrollo de la nueva superficie, de modo que $\Delta F \leq 0$, la formación del sistema coloidal resulta un proceso termodinámicamente ventajoso y puede ocurrir de modo espontáneo. Para composición constante de las fases, la condición de espontaneidad del proceso de dispersión consiste en

$$4\pi r^2 \sigma \leq ßk_B T \qquad \text{(IV-12)}$$

De acuerdo con Rebínder y Schukin, esta condición tiene un sentido físico simple: si las partículas poseen dimensiones coloidales y la tensión interfasial es pequeña, entonces resulta posible la separación espontánea de las partículas a partir de la fase macroscópica, porque el trabajo invertido en la formación de la

nueva superficie es compensado por la ganancia de energía como resultado de la participación de las partículas que se forman en el movimiento térmico. El valor crítico de la energía libre específica superficial σ_c por debajo del cual es posible el proceso de dispersión espontáneo es igual a:

$$\sigma_c = \frac{\beta k_B T}{4\pi r^2} = \frac{\beta}{\alpha}.\frac{k_B T}{d^2} = \beta' \frac{k_B T}{d^2} \qquad \text{(IV-13)}$$

donde α es el coeficiente de forma (véase la relación IV-2), y d, la dimensión lineal de las partículas; β' = ß/α. De este modo, el valor de σ_c depende del tamaño y la concentración de las partículas de la fase dispersa que se forman y, a temperatura ambiente, es para partículas con un radio de unos $l0^{-8}$ m unas décimas o centésimas de mJ/m^2 (erg/cm^2).

Si la dispersión se produce espontáneamente a partir de la fase macroscópica para $\sigma < \sigma_c$ (y no revela en este caso una tendencia al fraccionamiento sucesivo de las partículas hasta moléculas individuales), la misma es termodinámicamente estable. Rebínder propuso denominar a tales dispersiones ***sistemas coloidales liófilos.*** (Estos sistemas se examinan pormenorizadamente en el capítulo VIII.) En oposición, los ***sistemas dispersos liófobos***, en los cuales la energía de la interfase supera (comúnmente, en unos órdenes de la magnitud) el valor crítico de σ_c, por principio, son termodinámicamente inestables con respecto al proceso de separación en fases macroscópicas y no pueden formarse por dispersión espontánea. A las propiedades de estos sistemas están dedicados los capítulos IX y X. Se sobrentiende que, a la par de sistemas liófobos y liófilos típicos, pueden existir diversas dispersiones de estabilidad intermedia, en las cuales, dependiendo del grado de afinidad entre la fase dispersa y el medio de dispersión, así como de la concentración y el tamaño de las partículas de la fase dispersa, el papel del movimiento térmico de las partículas puede ser diferente; este modo de abordar la estabilidad de los sistemas dispersos de carácter intermedio es desarrollado en el el capítulo IX.

7.-La situación intermedia de los sistemas coloidales

La introducción de la concentración de las partículas de la fase dispersa como una variable independiente aproxima la descripción de las propiedades termodinámicas de los sistemas coloidales y de las soluciones moleculares (verdaderas), es decir, de los sistemas microheterogéneos y homogéneos. La situación intermedia de los sistemas coloidales dispersos, entre los sistemas heterogéneos típicos que incluyen fases macroscópicas y las soluciones homogéneas conduce a que, a medida que crece el grado de dispersión de las partículas de la fase dispersa, se hacen cada vez más importantes las particularidades características del estado molecular disperso de la materia y, para las partículas más pequeñas, disminuye paulatinamente la importancia de las propiedades de los sistemas dispersos, que las hacen afines a las fases macroscópicas. Así, por ejemplo, en los sistemas de dispersión gruesa es inherente la existencia de una superficie bien conformada de separación de las fases, a la cual puede referirse la energía superficial; en tales sistemas, las partículas contienen un número lo suficientemente grande de moléculas, para que se pueda hablar acerca de sus propiedades estadísticas (promedio). Al mismo tiempo, ya en estos sistemas surgen las diferencias características de las propiedades de las partículas con respecto a las fases macroscópicas: el potencial químico de la sustancia de la fase dispersa, como se ha demostrado en el capítulo I, comienza a depender de las dimensiones de las partículas.

Al aumentar el grado de dispersión del sistema, cuando el tamaño de las partículas resulta conmensurable con el espesor de la capa superficial, el concepto de energía superficial, y por consiguiente, también de la magnitud σ llega a ser más convencional; como propiedad característica de tales sistemas altamente dispersos (coloidales) interviene ahora la creciente importancia de la participación de las partículas de la fase dispersa en el movimiento térmico, es decir, el carácter estadístico del conjunto de un gran número de partículas que forman el sistema. De acuerdo con Hill, ***para el estado coloidal lo más característico es esta transición desde las propiedades estadísticas de las moléculas que forman una partícula hacia las propiedades estadísticas del conjunto de partículas coloidales.***

En los sistemas dispersos esta coincidencia de los rasgos inherentes a los sistemas bi y monofásicos permite considerar a dichos sistemas dispersos desde diferentes puntos de vista. Las dispersiones pueden considerarse como sistemas bifásicos con ciertas propiedades particulares, teniendo en cuenta, en este caso, la dependencia del potencial químico de la materia de la fase dispersa con respecto al grado de dispersión y la entropía de mezcla de las partículas con las moléculas del medio de dispersión. Por otra parte, um sistema altamente disperso (no conexo) puede interpretarse, de modo convencional, también como "solución coloidal" monofásica con "moléculas-partículas" grandes; en este caso, la energía superficial de un mol de partículas (6.10^{23} partículas) puede considerarse como energía libre de su "solución". Esta convergencia de conceptos (energía superficial - calor de disolución; sistema disperso - solución etc.) al pasar de las fases macroscópicas a los sistemas dispersos y coloidales dispersos y, después a las verdaderas soluciones sirve de ilustración de

cómo la acumulación de cambios cuantitativos del sistema conduce a la aparición de estados cualitativamente nuevos y de conceptos que describen estos estados.

8.-Distribución de tamaños de las partículas

Una particularidad sustancial del estado disperso de la materia es también el carácter no unívoco - señalado por Hill- de la determinación del potencial químico de la materia de la fase dispersa. En efecto, analicemos un sistema disperso, de gran volumen, que contiene "un mol" de partículas ($6{,}023.10^{23}$ partículas) de radio r. El potencial químico en exceso de la materia de la fase dispersa que se considera - con el signo correspondiente - como trabajo de transferencia isotérmica reversible de un mol de sustancia desde el sistema hacia la fase macroscópica (que tiene la misma composición y el mismo estado de agregación) puede determinarse en este caso por medio de dos métodos de fundamentos diferentes: primero, se puede quitar a cada partícula una molécula dejando de este modo, invariable el número de partículas, pero cambiando sus dimensiones; segundo, se puede, por el contrario, sustraer del sistema $\Delta N_1 = V_{mol}/(4\pi r^3/3)$ partículas que contienen un mol de materia, sin cambiar el tamaño de las demás partículas. El primer método de determinación de la variación del potencial químico $\Delta\mu_r$ no incluye la consideración del cambio de entropía en la formación del sistema disperso y es idéntico al método examinado en el capítulo I. Por el contrario, el segundo enfoque considera de modo sustancial, en la magnitud $\Delta\mu'_r$, la importancia de los efectos entrópicos. Diferenciando (IV-11) para N_1 = constante con respecto al número de moles $N''_1 = (4/3)\pi r^3 N_1/V_{mol}$, hallamos $\Delta\mu_r = (2\sigma/r)V_{mol}$. Diferenciando la misma relación (IV-11a) con respecto al número de moles N_1 para r = constante, se obtiene:

$$\Delta\mu'_r \approx \frac{3V_{mol}}{4\pi r^3}\left(4\pi r^2\sigma - k_B T \, lm \, \frac{n_2 N_A}{N_1}\right) \qquad \text{(IV-14)}$$

Si en el sistema están presentes partículas de diferentes tamaños resulta que en esta expresión $N_1 = N_1(r)$ y el producto $n_2 N_A = N_o$ es el número total de unidades cinéticamente independientes en el sistema, es decir, de moléculas de disolvente y de partículas de la fase dispersa de todas las dimensiones, incluyendo moléculas disueltas individuales.

Estos dos modos de abordar la determinación del potencial químico en exceso de la materia de la fase dispersa $\Delta\mu_r$. y $\Delta\mu'_r$ se utilizan para analizar los distintos aspectos del estado de equilibrio del sistema disperso. El primero de éstos fue aplicado en el capítulo I al examen del equilibrio de la partícula de la fase dispersa con el medio durante la deducción de la ecuación de Kelvin. El segundo enfoque, que toma en consideración la participación de las partículas en el movimiento térmico prevé, por lo tanto, la aparición y la desaparición de la partícula como un todo único, permitiendo describir el equilibrio de las partículas de diferente tamaño en el sistema disperso. La distribución de las dimensiones de equilibrio de las partículas corresponde a la condición de constancia del potencial químico para las partículas de distintas dimensiones (incluyendo las moleculares), o sea, $\Delta\mu'_r$ = constante. A partir de la relación (IV-14) se obtiene la expresión para el número de equilibrio de partículas con un dado radio r:

$$N_1(r) = N_o \exp\left(-\Delta F/k_B T\right) = N_o \exp\left[-\frac{4\pi r^2\sigma - (4/3)\pi r^3(\mu_x - \mu_V)/V_{mol}}{k_B T}\right] \qquad \text{(IV-15)}$$

Para determinar el número de equilibrio total de partículas de distinto radio se suma por todos los valores de los radios desde el tamaño de la molécula hasta ∞. En este caso se debe tener en cuenta que las partículas, por su volumen, se diferencian al menos en el volumen de una molécula.

Al pasar a la unidad de volumen del sistema disperso, esta expresión puede anotarse en la siguiente forma:

$$N'_1(r) = N'_o \exp\left[-\frac{4\pi r^2\sigma - (4/3)\pi r^3(\mu_x - \mu_V)/V_{mol}}{k_B T}\right] \qquad \text{(IV-15a)}$$

donde N'_1 y N'_o representan el número de partículas de la fase dispersa y el número total de unidades cinéticamente independientes en una unidad de volumen del sistema, respectivamente.

De este modo, el contenido de equilibrio de partículas y su distribución según las dimensiones es descripta por la distribución de Boltzmann en función de los valores de la energía libre; aquí, la magnitud $\mu_x - \mu_V$ caracteriza el grado de "saturación" del sistema por la fase dispersa (o, en otras palabras, su grado de metaestabilidad): cuando $\mu_x = \mu_V$, el sistema está saturado, es decir, se encuentra en equilibrio con la fase microscópica; para $\mu_x < \mu_V$, la saturación es incompleta, y para $\mu_x > \mu_V$; el sistema está sobresaturado con respecto a la fase

macroscópica.

9.-La solubilidad coloidal

De acuerdo con (IV'-11a), el número de equilibrio de partículas de radio r contenido en una unidad de volumen del sistema coloidal liófilo $N'_1(r)$ es determinado por la expresión

$$\frac{N'_1(r)}{N'_o} = \exp\left[-4\pi r^2\sigma/k_BT\right] \qquad \text{(IV-16)}$$

Esta magnitud puede considerarse como la ***"solubilidad coloidal"*** de la materia de la fase dispersa en forma de partículas de radio r; la solubilidad coloidal total puede determinarse sumando las expresiones de forma (IV-16) para las partículas de todas las dimensiones posibles. Puesto que la solubilidad coloidal es una función exponencial de la tensión superficial, su magnitud puede variar dentro de márgenes muy amplios: la concentración de saturación por las partículas de la solución coloidal en el caso de valores sumamente pequeños de $\sigma \leq \sigma_c$ puede ser bastante grande, mientras que para los valores comunes de $\sigma >> \sigma_c$ la misma resulta ínfima (para un dado tamaño de las partículas). Este factor, precisamente, es el que determina la frontera entre los sistemas liófilos y liófobos.

Así, pues, los conceptos analizados reflejan de forma más general la especificidad del estado coloidal disperso, incluyendo en la descripción de las funciones termodinámicas del sistema disperso dos términos de naturaleza distinta y de orden de magnitud similar para las dispersiones coloidales: el trabajo de dispersión y la ganancia entrópica relacionada con la incorporación de las partículas al movimiento browniano (es decir, el calor obtenido en el proceso isotérmico a partir del medio ambiente).

10.-Fundamentos termodinámicos de formación de gérmenes de una fase nueva

La aparición de un sistema disperso como resultado de formación (y del sucesivo crecimiento) de partículas iniciadoras de una nueva fase estable es posible en cualquier sistema metaestable. La metaestabilidad relacionada con el alejamiento del sistema de las condiciones de equilibrio puede provocarse tanto por desviación en la composición química de las fases (sobresaturación), como debido a acciones fisicoquímicas ejercidas sobre el sistema (variación de la temperatura o de la presión).

11.-Leyes generales de la formación homogénea de gérmenes (según Gibbs-Volmer)

El análisis de las bases termodinámicas de formación de los sistemas dispersos (véase el § 1) demuestra que la aparición de partículas de fase dispersa con distinto estado físico (o composición química) en comparación con el medio madre inicial requiere que se realice trabajo, el cual, tratándose de una partícula esférica individual de tamaño r, está dado por la expresión (IV-5):

$$W_{ph} = W(r) = 4\pi r^2\sigma - \frac{4}{3}\frac{\pi r^3}{V^n_{mol}}(\mu_x - \mu_V)$$

el índice superior *"n"* designa la fase nueva.

Esta relación refleja el hecho de que el trabajo de formación del germen de una nueva fase depende del grado de metaestabilidad de la fase madre inicial, es decir, del exceso de potencial químico de la sustancia en la fase inicial μ_x en comparación con su potencial químico en la fase macroscópica estable μ_V; $\mu_x - \mu_v = -\Delta\mu$. La magnitud $-\Delta\mu > 0$ caracteriza el grado de desviación de la fase madre con respecto al estado estable (profundidad de penetración en la zona metaestable). En los sistemas concretos, puede expresarse por medio de los parámetros termodinámicos correspondientes (por ejemplo, presión y temperatura).

En la expresión (IV-5) el primer término es positivo y aumenta con el aumento de r como r^2; el segundo término puede ser negativo (cuando tenemos sobresaturación, la magnitud $-\Delta\mu$ es mayor que cero) y en valor absoluto crece como r^3. Esta es la razón de que, teniéndose sobresaturación, en la curva de dependencia W vs. r debe existir un máximo. Este máximo corresponde a cierto tamaño crítico r_c de la partícula, o sea, ***al germen crítico de una fase nueva.*** El germen crítico de tamaño r_c resulta encontrarse en equilibrio inestable con el medio madre, es decir, para el mismo se observa la condición $\mu_x = \mu_r$, donde μ_r es el potencial químico de la sustancia en el germen. Para tal particula, de acuerdo con (I-28), tenemos:

$$\Delta\mu = \mu_V - \mu_x = \mu_V - \mu_r = -\frac{2\sigma}{r} V^n_{mol} \qquad \text{(IV-5a)}$$

La posición del máximo en la curva W vs. r, que corresponde al trabajo de formación del germen crítico W_c, puede hallarse a partir de igualar a cero la derivada con respecto al radio: $dW(r)/dr = 0$ (en este caso la segunda derivada es menor que cero: $d^2W(r)/dr^2 < 0$). De aquí, el tamaño del germen crítico es igual a

$$r_c = \frac{2\sigma V^n_{mol}}{|\Delta\mu|} \qquad \text{(IV-17)}$$

Al sustituir esta expresión y la (IV-5a) en la (IV-5), llegamos a la ecuación (IV-7) insertada en el párrafo anterior:

$$W_c = 4\pi r_c^2\sigma - \frac{4}{3}\frac{\pi r_c^3}{V^n_{mol}}\cdot\frac{2\sigma V^n_{mol}}{r_c} = \frac{4}{3}\pi r_c^2\sigma = \frac{1}{3}\sigma A_c$$

donde A_c es la superficie del germen crítico. Al sustituir aquí la magnitud r_c por $\Delta\mu$ se halla también

$$W_c = \frac{16\pi\sigma^3 (V^n_{mol})^2}{3|\Delta\mu|^2} \qquad \text{(IV-18)}$$

En ausencia de saturación ($\mu_x = \mu_V$) la dependencia de W con r tiene forma de parábola:

$$W(r) = 4\pi r^2\sigma \qquad \text{(v. } \textbf{Fig. IV-2)}$$

en este caso $r_c \to \infty$ y $W_c \to \infty$. Al penetrar en la zona metaestable ($\mu_x > \mu_V$) en la curva W(r) aparece un máximo, o sea, W_c y r_c tienen valores finitos, y estos valores disminuyen a medida que aumenta la sobresaturación $|\Delta\mu|$. De este modo, el trabajo de formación del germen crítico W_c puede considerarse como la altura de la barrera energética que es necesario salvar para tener la posibilidad del ulterior crecimiento espontáneo de los gérmenes de la nueva fase. Las partículas de radio $r < r_c$ son inestables y desaparecen, puesto que el trabajo necesario para la formación de su superficie, a medida que r aumenta, se acrecienta más rápidamente que la variación de la entalpía libre del sistema durante la transición de fase. Al aumentar las partículas hasta dimensiones que superan r_c, su crecimiento sucesivo da lugar a la disminución de la energía del sistema: la ganancia de energía debida al cambio del estado de fase de nuevas porciones de sustancia compensa el trabajo de aumento de la superficie de la partícula, haciéndolo en un grado tanto mayor cuanto mayor es su tamaño. Por esta causa, tales partículas son inestables y crecen espontáneamente; el potencial químico μ_r de la materia de la partícula disminuye, tendiendo a igualarse al de la sustancia en la fase macroscópica.

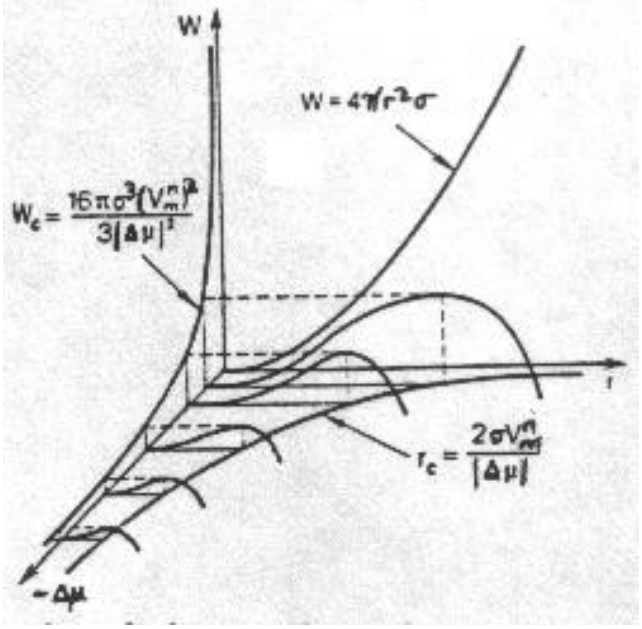


Figura IV-2.- Influencia del grado de metaestabilidad ($-\Delta\mu$) sobre la forma de la barrera de energía, el radio

(r_c) y el trabajo (W_c) de formación de un germen crítico.

De acuerdo con la ecuación (IV-18), el trabajo de formación del germen crítieo es inversamente proporcional al cuadrado de la sobresaturación. A raíz de ello, para la aparición espontánea de una nueva fase en un sistema homogéneo es necesaria una sobresaturación considerable. La formación - que se observa frecuentemente - de una nueva fase cuando la saturación es muy pequeña e, incluso, en ausencia de la misma, está relacionada con la existencia de inclusiones ajenas que determinan el desarrollo del proceso por un mecanismo heterogéneo, el cual se analizará más tarde, en el apartado 16.

Las relaciones termodinámicas halladas [(IV-17) y (IV-18)] que establecen la relación funcional de las magnitudes W_c y r_c con el grado de metaestabilidad de la fase madre inicial no permiten, sin embargo, obtener la evaluación numérica de dichas magnitudes W_c y r_c sobre la base de los parámetros dados referentes a la fase inicial, por cuanto estas relaciones comprenden también los parámetros de los gérmenes de la fase de formación incipiente, que se desconocen. Para expresar W_c y r_c valiéndose de los parámetros únicamente de las fases macroscópicas es preciso utilizar las correspondientes ecuaciones de estado. Es natural que para los distintos tipos de transiciones de fase sea conveniente recurrir a diferentes ecuaciones de estado, dependiendo de la estructura de las fases vieja y nueva.

Se examinarán las bases termodinámicas de formación de los gérmenes para una serie de casos concretos de formación de una nueva fase en el seno de la fase metaestable inicial.

12.-Condensación de vapor sobresaturado

Aquí, como parámetro que caracteriza el estado de la fase metaestable inicial es conveniente utilizar la presión P. Entonces, el grado de penetración en la zona metaestable $|\Delta\mu|$ se debe expresar por medio de la desviación de la presión del vapor sobresaturado inicial P" con respecto a la de equilibrio del vapor saturado P_o (sobre una superficie plana). Si para la presión P_o el líquido y el vapor se encuentran en equilibrio, los potenciales químicos μ' y μ" en el líquido y en el vapor son iguales:

$$\mu'(P_o) = \mu''(P_o) \qquad \text{(IV-21)}$$

Cuando la presión en el vapor aumenta hasta la magnitud $P > P_o$, el potencial químico de la sustancia en el vapor es:

$$\mu''(P) = \mu''(P_o) + \int_{P_o}^{P} V''_{mol}(P)dP \qquad \text{(IV-22)}$$

donde la integral representa el área 1 con rayado vertical **(Fig. IV-3)**. Al considerar que el vapor es ideal, se puede usar para éste la ecuación de estado $PV''_{mol} = RT$. Entonces

$$\mu''(P) = \mu''(P_o) + RT \ln (P/P_o) \qquad \text{(IV-22a)}$$

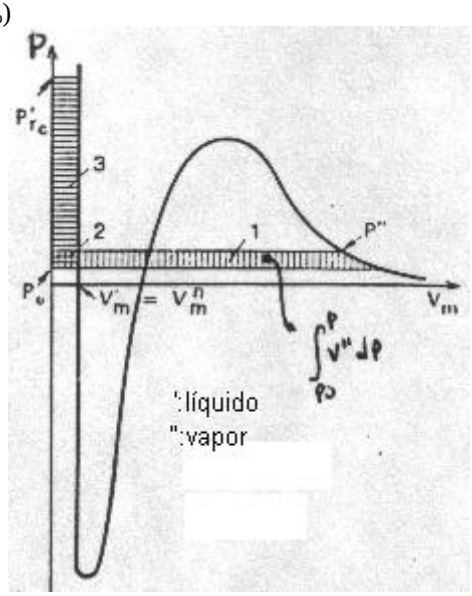


Figura IV-3.-Esquema explicativo para el análisis de las condiciones de equilibrio de una gota de líquido en el vapor.

El potencial químico de la sustancia en el líquido para la misma presión es igual a

$$\mu'(P) = \mu'(P_o) + \int_{P_o}^{P} V'_{mol}(P)dP \qquad \text{(IV - 23)}$$

donde a la integral le corresponde el área del rectángulo pequeño 2 rayado a cuadros. Como ecuación de estado para el líquido puede usarse V'_{mol} = constante, es decir, consideramos que el líquido es incompresible. En este caso

$$\mu'(P) = \mu'(P_o) + V'_{mol}(P - P_o) \qquad \text{(IV-23a)}$$

De acuerdo con (IV-21), (IV-22a) y (IV-23a) tenemos:

$$-\Delta\mu = \mu''(P) - \mu'(P) = RT \ln (P/P_o) - V'_{mol}(P - P_o) \qquad \text{(IV-24)}$$

Por cuanto $V''_{mol} >> V'_{mol}$ el segundo sumando en la expresión (IV-24) será mucho menor que el primero (compárese la **Fig. IV-3)**, y, de forma aproximada, se puede escribir:

$$-\Delta\mu \approx RT \ln (P/P_o) \qquad \text{(IV-24a)}$$

Para el trabajo de formación del germen crítico obtenemos:

$$W_c = \frac{16\pi\sigma^3(V'_{mol})^2}{3[RT \ln (P/P_o)]^2} \qquad \text{(IV-25)}$$

donde la relación P/Po = α es la sobresaturación del vapor.

13.-Cristalización (condensación) a partir de una solución)

De modo análogo puede analizarse también el proceso de separación de la fase sólida o líquida (con un volumen molar V_{mol}) a partir de una solución cuya saturación es $\alpha = c/c_o$, donde c y c_o son las concentraciones de las soluciones sobresaturada y saturada, respectivamente. Si la solución es aproximadamente ideal, la expresión para el trabajo de formación del germen crítico toma la siguiente forma:

$$W_c = \frac{16\pi\sigma^3(V_{mol})^2}{3[RT \ln (c/c_o)]^2} \qquad \text{(IV-29)}$$

Para una solución no ideal, en la expresión (IV-29) deben incluirse los coeficientes de actividad.

14. Ebullición y cavitación

Cuando se trata de los procesos de ebullición y cavitación los gérmenes de la nueva fase gaseosa (burbujas de vapor) se generan en el seno de la fase líquida metaestable. Durante la ebullición de un líquido en un recipiente abierto el líquido se evapora hacia un volumen ilimitado (la atmósfera), y la presión del vapor sobre la superficie plana del líquido no aumenta, de modo que el proceso de ebullición se efectúa a presión atmosférica P_{atm}. En cambio, en un recipiente cerrado, en que una parte considerable de su volumen está ocupada por el líquido, la ebullición es, prácticamente, imposible, puesto que el sistema llegará al equilibrio antes de que se logre la sobresaturación necesaria. Consecuentemente, durante la ebullición la presión $P''(r_c)$ en el germen crítico de radio r_c supera la presión atmosférica en la magnitud $2\sigma/r_c$.

En la ***cavitación***, la formación de las llamadas burbujas de cavitación tiene lugar en condiciones de extensión del líquido, cuando la presión en éste es negativa: $p' < 0$; el surgimiento y la subsiguiente destrucción con golpe acústico de las burbujas de cavitación pueden tener lugar, por ejemplo, durante el trabajo de las hélices de barco, provocando el desgaste acelerado de su superficie. La presión dc vapor $P''(r_c)$ en una burbuja

de cavitación de tamaño crítico r_c resulta ser solamente un poco inferior a la presión P_o del vapor saturado en equilibrio con la superficie plana, en tanto que el valor de la presión negativa en el líquido puede ser muy grande: $|P'| >> P_o$ (**Fig. IV-4**). Hablando en general, la ebullición y la cavitación, como regla, están relacionadas con el proceso de formación heterogénea de gérmenes; ésta es la razón de que el caso examinado de formación homogénea de burbujas de vapor en el seno de la fase líquida se refiere a condiciones tan especiales cuando está eliminada la influencia de las paredes y de las inclusiones extrañas.

La creación del germen crítico durante la ebullición de un líquido extendido corresponde a la condición de igualdad de los potenciales químicos en el germen: en el vapor y en el líquido, es decir, de acuerdo con el esquema de Skrípov, $\mu''[P''(r_c)] = \mu'(p')$. Tomando en consideración las correspondientes ecuaciones de estado del líquido y del gas, obtenemos:

$$RT \ln \frac{P''(r_c)}{P_o} = V'_{mol}(P' - P_o)$$

Esto corresponde (en la **Fig. IV-4**) a la igualdad de áreas del rectángulo vertical 1 y de la figura horizontal 2.

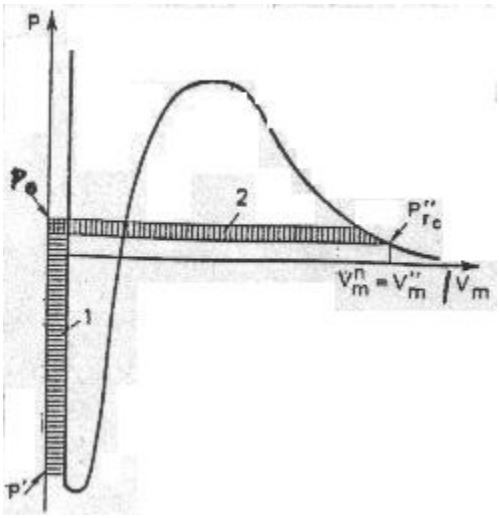


Figura IV-4.-Esquema para el análisis de las condiciones de equilibrio de una burbuja de vapor en un líquido.

El esquema examinado en la **Fig. IV-1** supone que la nueva fase A puede existir a presión igual a la presión en la fase vieja B. Dicho esquema describe (por lo menos, aproximadamente) cualquier transición de fase, a excepción de la cavitación, en un proceso de la cual las burbujas de vapor que, por principio, tiene presión positiva, se forman en el líquido que se encuentra bajo presión negativa. La inclusión de la cavitación (así como del proceso similar de ruptura de la continuidad en la fase sólida) requiere analizar un esquema más complicado.

Si la diferencia entre $P''(r_c)$ y P_o es pequeña se puede escribir

$$RT \ln \frac{P''(r_c)}{P_o} \approx RT\left[\frac{P''(r_c)}{P_o} - 1\right] \approx V''_{mol}[P''(r_c) - P_o]$$

donde V''_{mol} es el volumen molar del vapor; en correspondencia,

$$V'_{mol}(P' - P_o) > V''_{mol}[P''(r_c) - P_o]$$

y

$$P''(r_c) - P' > (P_o - P')(1 - V'_{mol}/V''_{mol})$$

Sustituyendo la última relación en (IV-20) y teniendo en cuenta que $V'_{mol} << V''_{mol}$ se llega a la expresión para el trabajo de formación de los gérmenes críticos del vapor en el seno de los líquidos extendidos:

$$W_c = \frac{16\pi\sigma^2}{3(P_o - P')^2} \qquad \text{(IV-30)}$$

15.-Cristalización a partir de una masa fundida

Puesto que en este caso tanto la fase que se crea (la "nueva"), como la fase inicial (la "vieja") son incompresibles, un aumento moderado de la presión no está relacionado aquí con la realización de un trabajo de valor apreciable y no es un método eficaz de penetración en la zona metaestable. Esta es la causa de que la sobresaturación en la fase inicial se consigue, por regla general, mediante el sobreenfriamiento de la masa fundida. Aplicando la ecuación de Gibbs-Helmholtz al proceso de solidificación de la masa fundida, se puede escribir

$$\Delta\mu(T) = -\Delta H_{fus} + T\frac{\partial\Delta\mu(T)}{\partial T} \qquad \text{(IV-31)}$$

o bien,

$$\frac{\partial}{\partial T}\left[-\frac{\Delta\mu(T)}{T}\right] = -\frac{\Delta H_{fus}}{T^2} \qquad \text{(IV-31a)}$$

Aquí $\Delta\mu(T) = \mu(T) - \mu'(T) < 0$ es la diferencia de los potenciales químicos de la fase sólida, μ, y de la fase líquida, μ', es decir, la variación del potencial químico durante la solidificación del líquido metaestable (sobreenfriado) que caracteriza la sobresaturación del sistema; ΔH_{fus} es el calor molar de fusión, que se supone constante. La integración de la ecuación (IV-31) desde la temperatura de fusión T_f a la cual corresponde $\Delta\mu = 0$, hasta la temperatura T da

$$-\frac{\Delta\mu(T)}{T} = \Delta H_{fus}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f}\right] = \Delta H_{fus}\frac{\Delta T}{T_f T}$$

o bien

$$\Delta\mu(T) = -\Delta H_{fus}\frac{\Delta T}{T_f} \qquad \text{(IV-32)}$$

donde $\Delta T = T_f - T > 0$.

Al Sustituir la última expresión en (IV-18), se obtiene para el trabajo de formación del germen crítico en la masa fundida:

$$W_c = \frac{16\pi\sigma^3}{3}\left[\frac{V_{mol}T_f}{\Delta H_{fus}\Delta T}\right]^2 \qquad \text{(IV-33)}$$

donde V_{mol} es el volumen molar de la fase sólida.

16.-Formación heterogénea de la nueva fase

La formación homogénea de gérmenes examinada antes se observa solamente en el caso de que en el sistema no existen superficies en las cuales puedan desarrollarse, con suficiente rapidez, la formación y el crecimiento de los gérmenes de la nueva fase. Ahora bien, si tales superficies existen (por ejemplo, las paredes del recipiente y, en especial, las superficies de inclusiones extrañas), entonces, dependiendo de su naturaleza, puede hacerse mucho más probable la formación heterogénea de los gérmenes de la nueva fase en dichas superficies. En el caso de que en el sistema se han introducido cebos de la propia sustancia de la nueva fase (o de una sustancia de estructura y propiedades próximas a la de la primera), la separación de la nueva fase ocurre en la superficie de estos cebos.

Cuando el germen de la nueva fase se produce en la superficie de separación existente en el sistema, es necesario analizar las condiciones de equilibrio de este germen con el medio. En el caso más simple de gérmenes no cristalinos (vapor o líquido), su forma es determinada por el ángulo interfasial θ **(Fig. IV-5)**, con la particularidad de que, de acuerdo con la ecuación de Young (III -16), tenemos

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}}$$

donde σ_{13}, σ_{23} y σ_{12} son las energías libres superficiales específicas de las superficies de separación de las fases

correspondientes (1, fase inicial; 2, germen de la nueva fase; 3, inclusión). El ángulo se mide, en este caso, independientemente del estado físico de las fases, dentro de la nueva fase. Conviene tener en cuenta que, en diferentes ocasiones, dependiendo de las propiedades de las fases nueva e inicial, el ángulo θ, al igual que durante la humectación selectiva, puede variar desde 0 hasta 180º. Por esta razón, la forma del germen, en fin de cuentas, será determinada por el hecho de cuál de las fases -la de nueva aparición o la inicial (fase madre)- moja mejor la superficie de las inclusiones. La **Fig. IV-5a** corresponde al caso de total no humectación de la superficie por la nueva fase, $\theta \approx 180^o$ (es decir, a la total humectación por la fase inicial, lo que es posible, por ejemplo, en la formación de burbujas de vapor en un líquido humectante perfecto). La humectación preferente por la fase inicial, $90^o < \theta < 180^o$, corresponde a la **Fig. IV-5b**, y la mejor humectación por la nueva fase, $\theta < 90^o$ (por ejemplo, en la condensación del vapor de un líquido humectante parcial o cuando empieza a hervir un líquido que no es humectante), a la **Fig. IV-5c**.

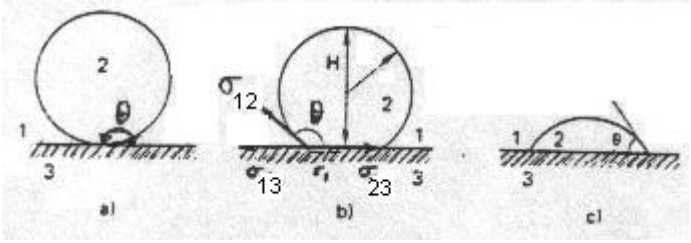


Figura IV-5.-Forma de los gérmenes en los casos de (a) no humectación completa, (b) mala humectación y (c) buena humectación del soporte de la nueva fase.

De consideraciones geométricas simples se infiere que la altura H del germen y el radio r_1 de la línea de contacto de todas las tres fases están ligados con el radio del germen r y el ángulo interfacial θ (véase la **Fig. IV-5b**) por las siguientes relaciones:

$$H = r(1 - \cos\theta);\ r_1 = r \operatorname{sen}\theta$$

Por cuanto el volumen de un segmento esférico es igual a

$$V = \frac{1}{3}\pi H^2(3r - H)$$

para el volumen del germen heterogéneo es válida la expresión

$$V(r) = \frac{1}{3}\pi r^2 (1-\cos\theta)^2 (2 + \cos\theta) + \frac{4}{3}\pi r^3 f(\theta)$$

Aquí, la magnitud

$$f(\theta) = \frac{1}{4}(1 - \cos\theta)^2(2 + \cos\theta) = V_{het}/V_{hom} \qquad \text{(IB-36)}$$

es la relación de los volúmenes de los gérmenes esférico truncado y esférico completo con un mismo radio de curvatura de la superficie; esta magnitud decrece desde 1 hasta 1/2 cuando θ varía desde 180º hasta 0º.

De acuerdo con la ecuación de Young (III-16), el aumento de la energía libre superficial del sistema durante la formación heterogénea del germen es igual a

$$\Delta F_s = A_{12}\sigma_{12} + A_{23}(\sigma_{23} - \sigma_{13}) = \sigma_{12}(A_{12} - A_{23}\cos\theta)$$

donde A_{12} y A_{23} son las áreas de la superficie de separación germen - medio y germen - inclusión, respectivamente.

La superficie del segmento esférico A_{12} es igual a

$$A_{12} = 2\pi rH = \pi(H^2 + r^2)$$

el área de contacto del germen con la inclusión A_{23} es πr_1^2. De aquí, teniendo en cuenta las expresiones para H y r_2, hallamos:

$$\Delta F_s = \sigma_{12}(A_{12} - A_{23}\cos\theta) = \pi\sigma_{12}(H^2 + r_1^2\cos\theta) = \pi r^2\sigma_{12}[(1 - \cos\theta)^2 + \text{sen}^2\,\theta(1 - \cos\theta)] =$$

$$= \pi r^2\sigma_{12}[(1 - \cos\theta) + (1 - \cos^2\theta)](1 - \cos\theta) = \pi r^2\sigma_{12}(1 - \cos\theta)^2(2 + \cos\theta) = 4\pi r^2\sigma_{12}f(\theta)$$

De este modo, el coeficiente $f(\theta)$ describe tanto la relación de los volúmenes de los gérmenes de igual radio en la formación heterogénea V_{het} y homogénea V_{hom}, como la relación de las energías libres superficiales $\Delta F_{het\ s}$ y ΔF_{hom} de su formación. Consecuentemente, el trabajo de formación heterogénea del germen $W_{het}(r)$ puede obtenerse multiplicando el trabajo $W_{hom}(r)$ de formación homogénea del germen del mismo radio r por el coeficiente $f(\theta)$, que no depende del radio:

$$W_{het}(r) = \Delta F_{hets} + \Delta\mu\frac{V_{het}}{V_{mol}} = f(\theta)(\Delta F_{homs} + \Delta\mu\frac{V_{hom}}{V_{mol}}) = f(\theta)W_{hom}(r)$$

Esto significa que los radios de los gérmenes críticos durante la formación homogénea y heterogénea son iguales (coinciden las posiciones de los máximos de las funciones $W_{het}(r)$ y $W_{hom}(r)$), y el trabajo de formación del germen crítico heterogéneo $W_{het,c}$ está ligado al trabajo de formación del germen crítico homogéneo mediante la siguiente relación:

$$W_{het,c} = f(\theta)W_{hom,c} \qquad \text{(IV-37)}$$

Puesto que, dependiendo del valor del ángulo θ, el coeficiente $f(\theta)$ puede variar desde 1 hasta 0, el trabajo de formación heterogénea del germen crítico decrece desde su valor máximo, es decir, desde la magnitud del trabajo de formación homogénea $W_{hom,c}$ para $\theta = 180^o$ (para una total no humectación de la superficie por la nueva fase), hasta cero para $\theta = 0^o$, o sea, para una humectación ideal. En consecuencia, para una buena humectación de la superficie por la nueva fase, la creación de ésta puede tener lugar incluso con sobresaturaciones muy pequeñas: aquéllas para las cuales en un sistema homogéneo este proceso es imposible.

La tensión lineal del perímetro de humectación κ puede tener una influencia notable sobre las condiciones de la formación heterogénea de los gérmenes, incluyendo el valor del trabajo de formación y el radio de curvatura del germen crítico: para $\kappa > 0$ se dificulta la formación de los gérmenes heterogéneos.

Si la superficie es rugosa, el trabajo de formación de un germen crítico en esta superficie puede reducirse todavía más debido a la disminución complementaria del volumen del germen crítico que se genera en los hoyos **(Fig. IV-6)**. En particular, por esta causa, la ebullición de un líquido se facilita al introducir en el mismo tubos capilares o pedacitos de materiales porosos. Esta es la razón por la cual se pone lana de vidrio en un balón de destilación, para hacer que la ebullición del líquido sea tranquila y no ocurra una formación súbita en vapor en toda la masa de un líquidom sobrecalentado con proyección del líquido.

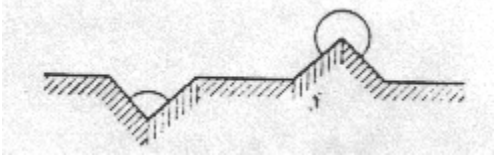


Figura IV-6.- Formación de los gérmenes de una nueva fase en diferentes partes de una superficie rugosa.

Así, pues, la existencia de superficies, especialmente rugosas, que sean humectadas selectivamente por la fase nueva en presencia de la fase inicial, contribuye de modo sustancial a la separación de la nueva fase, reduciendo el trabajo de formación de los gérmenes críticos, y lo hace en un grado tanto mayor, cuanto mejor es la humectación. A raíz de ello, la observación de la formación puramente homogénea de gérmenes de la nueva fase es posible tan sólo en el caso de ausencia en el sistema de inclusiones ajenas y con humectación selectiva total de las paredes del recipiente por la fase inicial.

17.-Cinética de creación de los gérmenes de una nueva fase en un sistema metaestable

El análisis termodinámico del proceso de aparición de los gérmenes de una nueva fase en un sistema macroscópico que se encuentra en estado metaestable demuestra que para diferentes transiciones de fase y para distintas condiciones de formación de los gérmenes (homogénea o heterogénea) existe una barrera energética que impide la aparición de los gérmenes. En este caso, la aparición de los gérmenes puede considerarse como un proceso fluctuante de superación de dicha barrera energética por el sistema. Al igual que para otros procesos de este tipo se puede suponer que la frecuencia de aparición de los gérmenes de la nueva fase (J) debe depender exponencialmente de la altura de la barrera energética, es decir, del trabajo de formación del germen crítico W_c:

$$J = J_o \exp\left(-\frac{W_c}{k_B T}\right) \qquad \text{(IV-38)}$$

Como queda demostrado en un párrafo anterior, la magnitud W_c disminuye a medida que se penetra en la zona metaestable, así como cuando se introducen superficies humectadas selectivamente por la nueva fase; por el contrario, el factor preexponencial J_o no depende (o depende débilmente) de la profundidad de penetración en la zona metaestable y es determinado por el mecanismo de superación de la barrera energética por los gérmenes de la nueva fase. Las investigaciones referentes a la teoría de la formación de gérmenes de una nueva fase realizadas por Volmer, Kaishev, Frénkel, Zeldóvich, Kahan, Deriaguin, Sheludko y otros están dedicadas al esclarecimiento de este mecanismo (y, respectivamente, de las causas que determinan el valor del factor preexponencial).

Siguiendo a Frénkel, apliquemos las ideas acerca de la distribución de las las dimensiones de las partículas al análisis de la cinética de aparición de los gérmenes de una nueva fase durante las transiciones de fase. La aplicación de la ecuación (IV-15a), que describe la distribución de las dimensiones de las partículas, a un sistema metaestable, es decir para $\Delta\mu = \mu_V - \mu_x < 0$ (y suponiendo que la tensión interfasial no depende del tamaño de las partículas) nos da la curva de distribución de la concentración de las partículas en función de sus radios n(r) con un mínimo **(Fig. IV-7)**. Esta forma de la curva de distribución significa que el estado de equilibrio termodinámico corresponde a la formación de partículas tan sólo de grandes dimensiones. Sin embargo, se debe tener en cuenta que el estado inicial del sistema corresponde al punto izquierdo extremo A (estado de homogeneidad de la solución molecular); la curva de equilibrio de distribución debe aparecer paulatinamente; comenzando desde los tamaños más pequeños de las partículas, con la particularidad de que las partículas mayores que las correspondientes el mínimo en la curva n(r) crecen.

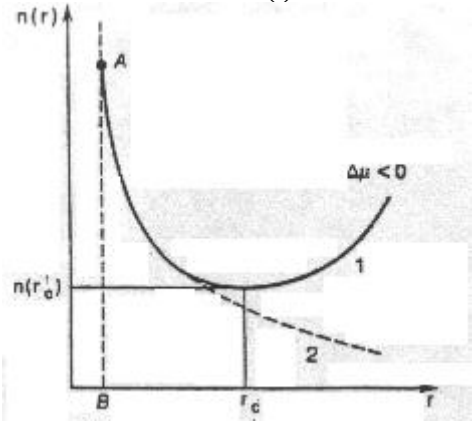


Figura IV-7.- Distribución de equilibrio de los tamaños de las partículas para $\Delta\mu = \mu_V - \mu_x < 0$, de acuerdo con la ecuación (IV-15a)(curva 1) y distribución estacionaria durante la formación de los gérmenes de la nueva fase.

En primera aproximación se puede suponer que con relativa rapidez, se establecerá la distribución de cuasiequilibrio correspondiente tan sólo a la rama izquierda (anterior al mínimo) de la curva de equilibrio. En este caso, el valor de n(r) (véase (IV-15a)) refleja la concentración de los gérmenes críticos, y para pasar a la frecuencia de aparición de los gérmenes con dimensiones mayores que las críticas (gérmenes "supercríticos") este valor debe dividirse por cierto tiempo característico de existencia del germen crítico t_c.

La magnitud t_c puede evaluarse, por ejemplo, como tiempo medio necesario para unir al germen crítico una molécula más, que le imparte el estado "supercrítico" de una partícula que crece ilimitadamente. Haciendo uso de la expresión (IV-15a) para determinar la concentración $n(r_c)$ de las partículas de radio r_c en un sistema en equilibrio, se puede evaluar la frecuencia de la transición de los gérmenes de la nueva fase a través del radio crítico r_c (es decir, a través de la barrera energética):

$$J = \frac{n(r_c)}{t_c} = \frac{n_o}{t_c} \exp\left[-\frac{4\pi r_c^2\sigma + \frac{4}{3}\pi r_c^3 \Delta\mu}{k_B T}\right] \qquad \text{(IV-39)}$$

donde $-\Delta\mu = \mu_x - u_V > 0$. Tomando en consideración (IV-7), tenemos

$$J = \frac{n_o}{} \exp\left(-W_c / k_B T\right) \qquad \text{(IV-38a)}$$

t_c

De este modo el factor del término preexponencial J_o de la expresión (IV-38) puede considerarse como una magnitud cuyo orden es determinado por la relación del número de moléculas en una unidad de volumen de la fase metaestable n_o al tiempo de vida del germen crítico t_c.

Este análisis subraya que la formación de los gérmenes de la nueva fase no es una colisión simultánea de un número grande de moléculas (semejante colisión sería extremadamente improbable), sino el "crecimiento" paulatino de las partículas hasta el tamaño crítico.

Este proceso puede considerarse como "difusión de las partículas en el espacio dimensional". Se puede decir que entre la multitud de partículas que, una vez surgidas casualmente se redisuelven sin alcanzar las dimensiones críticas, se encuentran unas pocas que, a pesar de todo, como resultado de la fluctuación cinéticamente retardada llegan a convertirse en germen crítico y, después, en partícula de la nueva fase. Un examen más completo debe tomar en consideración que el crecimiento rápido de los gérmenes supercríticos conduce a la variación de la forma de la curva de distribución (curva de trazos en la **Fig. IV-7)**; al mismo tiempo conviene tener en cuenta el tiempo de establecimiento de la curva de distribución de las dimensiones de las partículas, próxima a la de equilibrio.

Suponiendo que el factor preexponencial de la expresión (IV-38) es determinado por la relación del número de moléculas en una unidad de volumen de la fase metaestable n_o al tiempo de vida de los gérmenes críticos t_c, analicemos la influencia de la naturaleza de la transición de fase sobre la frecuencia de formación de los gérmenes.

La magnitud t_c puede representarse en la forma $(A_c q)^{-1}$, donde A_c es la superficie del germen crítico, y q, la frecuencia de unión de las moléculas a la unidad de superficie de la nueva fase.

Durante la **condensación a partir de vapores** con una presión P", la frecuencia de unión de las moléculas a la unidad de superficie del germen crítico puede considerarse igual a la de impactos de las moléculas con la superficie. Esta última, de acuerdo con la teoría cinético-molecular, es definida por la expresión

$$q = \frac{P''}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \qquad \text{(IV-40)}$$

donde m es la masa de la molécula. Por consiguiente, el orden de magnitud de la frecuencia de formación de los gérmenes de la nueva fase es en este caso:

$$J = \frac{n_o A_c P''}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \exp\left(-\frac{W_c}{k_B T}\right) \qquad \text{(IV-41)}$$

Para partículas de radio de cerca de 10 nm, a una presión correspondiente a vapor de agua a temperatura ambiente (cerca de 20 mm de Hg, es decir, 3 kPa) y una masa de las moléculas de agua de cerca de $3x10^{-23}$ g, tal estimación conduce para t_c a un valor del orden de 10^{10} s; siendo $n_o \approx 6x10^{23}$ moléculas por m^3, esto da para $J \approx 10^{34}$ $m^{-3}s^{-1}$. Cabe señalar que el valor del factor preexponencial ofrecido por esta evaluación resulta algo aumentado en comparación con el obtenido en un análisis teórico más preciso.

Durante las transformaciones de fase en las fases condensadas, el germen entra en contacto con un gran número de moléculas de la fase metaestable inicial. El tiempo de vida del germen crítico es determinado, en este caso, por el número de moléculas en su superficie A_c/b^2 (b es la distancia intermolecular), la frecuencia de sus oscilaciones ν_{molec} y la barrera energética del "ajuste" de la nueva molécula a la superficie del germen U. La frecuencia de las oscilaciones térmicas de las moléculas puede evaluarse, aproximadamente, a partir de la relación $\nu_{molec} = k_B T/h$, donde h es la constante de Planck. Esta circunstancia permite escribir el factor del término exponencial J_o en la siguiente forma:

$$J_o = n_o \frac{A_c}{b^2} \cdot \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \qquad \text{(IV-42)}$$

Para E = 0 la evaluación de J_o da una magnitud del orden de 10^{45} $m^{-3}s^{-1}$.

18.-**Vitrificación**

La barrera energética E del "ajuste de las moléculas" a la superficie del germen tiene gran importancia en la solidificación de masas fundidas de silicatos y de líquidos orgánicos en partículas, tratándose

de sustancias macromoleculares. En este caso, la magnitud E tiene el sentido de la energía de activación de la difusión de la molécula o de algunos de sus segmentos a partir del volumen de la fase líquida hacia la superficie del germen. La brusca disminución de la velocidad de difusión relacionada con el crecimiento de la viscosidad de estos líquidos al disminuir la temperatura conduce a que la variación de la frecuencia de aparición de los gérmenes de la nueva fase en función de la temperatura tiene un máximo para cierto sobreenfriamiento ΔT^* (**Fig. IV-8)**.

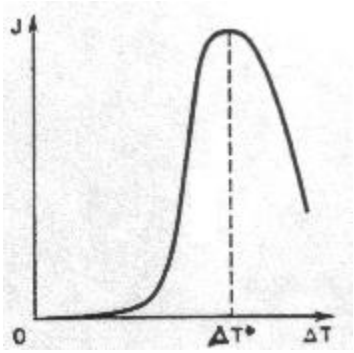


Figura IV-8.-Frecuencia de aparición (J) de los gérmenes de la nueva fase en función del sobreenfriamiento (ΔT).

Durante el enfriamiento rápido de tales líquidos hasta temperaturas mucho menores que $T_f - \Delta T^*$, la velocidad de formación de los gérmenes cristalinos resulta muy pequeña, mientras que la viscosidad es muy grande, y el líquido pasa al estado vítreo amorfo. Las velocidades de aparición y crecimiento de los gérmenes en los vidrios a bajas temperaturas son tan pequeñas que el estado amorfo metaestable puede conservarse un tiempo muy largo; así, por ejemplo, los vidrios ordinarios de silicatos revelan una cristalización notable ("desvitrificación") tan sólo al cabo de centenares de años de almacenamiento. Existen métodos de aceleración artificial de la cristalización parcial fina de los vidrios de silicatos por introducción de cebos determinados (por ejemplo, de dióxido de titanio) y por tratamiento térmico del vidrio. Los materiales que se producen en este caso y que llevan el nombre de vidrio cerámico ("sital"), a la par que conservan elevada estabilidad a temperaturas ordinarias, revelan una resistencia térmica sustancialmente más alta; no son tan frágiles como los vidrios comunes y su resistencia mecánica manifiesta menor susceptibilidad frente a la acción de los defectos superficiales. Actualmente están elaborados también los métodos de amorfización de algunas aleaciones mecánicas; los "metales amorfos" que se obtienen durante un enfriamiento muy rápido, por ejemplo, en forma de hojas y de alambres muy delgados, poseen una serie de propiedades valiosas e insólitas.

19.-Velocidad de crecimiento de las partículas de una nueva fase

El potencial químico de la sustancia en un germen de tamaño mayor que el crítico (después de superar la barrera energética), es más bajo que el de la sustancia en la fase inicial (fase madre). Por acción de esta difereneia de potencial tiene lugar el crecimiento del germen: de la partícula coloidal de la nueva fase. A medida que aumentan las dimensiones de la partícula, el potencial químico de la sustancia que la constituye sigue disminuyendo, y la fuerza motriz de su crecimiento -la diferencia de los potenciales químicos entre el medio circundante y la partícula- crece.

En los sistemas en los cuales la concentración de la sustancia en la nueva fase es mucho mayor que en la inicial (en la condensación a partir de vapor o de una solución) el crecimiento de la partícula da lugar al empobrecimiento de la zona de la fase madre que rodea la partícula en sustancia que se condensa; en este caso, el crecimiento de la partícula se ve limitado por la transferencia de la sustancia por difusión desde el interior de la fase madre hacia la superficie de la partícula. En lo fundamental, la velocidad de crecimiento es determinada en tales ocasiones precisamente por la velocidad de difusión de la sustancia, así como por la velocidad de los procesos de unión ("ajuste") de las moléculas a la superficie de la partícula.

Si las concentraciones en las fases inicial y nueva son próximas (cristalización a partir de la masa fundida, fundición) o si en la nueva fase la concentración es mucho más baja que en la inicial (ebullición), entonces, la velocidad de crecimiento de la partícula de la nueva fase está determinada, principalmente, por la velocidad del paso de la molécula a través de la interfase y la velocidad de evacuación (durante la cristalización) o de suministro (durante la fundición y la ebullición) del calor de transición de fase.

Examinemos el caso -típico para la química coloidal- del crecimiento de la partícula de la nueva fase durante la cristalización a partir de una solución. Dependiendo de las condiciones de desarrollo de la cristalización, en particular, de la concentración de la solución, pueden realizarse dos "regímenes" extremos del

proceso de crecimiento de la partícula: el de ***"difusión"***, en el cual la velocidad de su crecimiento es determinada por la velocidad de difusión de las moléculas desde la solución hacia la partícula, y *el* ***"cinético"***, cuando la velocidad de crecimiento se limita por los procesos operados en la superficie de la partícula.

20.-Régimen de difusión

En el ***régimen de difusión***, que es característico. por ejemplo. para la formación en solución de pequeñas gotas de una nueva fase líquida, la velocidad de aumento del radio r de la partícula esférica está ligada al flujo total de sustancia j_s (mol/s) hacia su superficie mediante la relación

$$\frac{dr}{dt} = \frac{j_s V_{mol}}{4\pi r^2} \qquad \text{(IV-43)}$$

donde V_{mol} es el volumen molar de la sustancia de la partícula; el flujo j_s se considera positivo cuando está dirigido hacia la superficie de la partícula. A su vez, el flujo de sustancia hacia la superficie de la partícula es determinado por el gradiente de concentración de la sustancia disuelta junto a su superficie $(dc/dR)_r$ y por el coeficiente de difusión D (véase el capítulo V):

$$j_s = 4\pi r^2 D\left(\frac{dc}{dR}\right)_r = 4\pi r^2 D\frac{\Delta c}{\delta} \qquad \text{(IV-44)}$$

Δc es la diferencia de las concentraciones en el volumen y junto a la superficie de la partícula:

$$\Delta c = c_o[\exp(\Delta\mu(r)/RT) - 1]$$

$c_o = c(r)$, la solubilidad de las partículas de radio r, y $\Delta\mu > 0$, la diferencia de los potenciales químicos de la sustancia disuelta en el volumen de la fase inicial y en la solución junto a la propia superficie de la partícula; la magnitud δ tiene el sentido del recorrido eficaz de la difusión (**Figura IV-9)**.

Examinemos más detalladamente el proceso de difusión de la sustancia disuelta hacia la superficie de la partícula. Supongamos que el proceso se desarrolla en un régimen cuasiestacionario, es decir, la distribución de las concentraciones durante el alejamiento desde la superficie de la partícula c(R) varía en el tiempo con suficiente lentitud, y en cada instante dado del tiempo el flujo total de sustancia a través de una esfera de cualquier radio R puede considerarse prácticamente constante:

$$j_s = 4\pi R^2 D\frac{dc}{dR} = \text{constante}$$

La integración de esta ecuación valiéndose de las condiciones límite $c = c_o$ para $R = r$ y $c = c_o + \Delta c$ para $R \to \infty$ da

$$j_s = 4\pi r^2 D\frac{\Delta c}{r} \qquad \text{(IV - 45)}$$

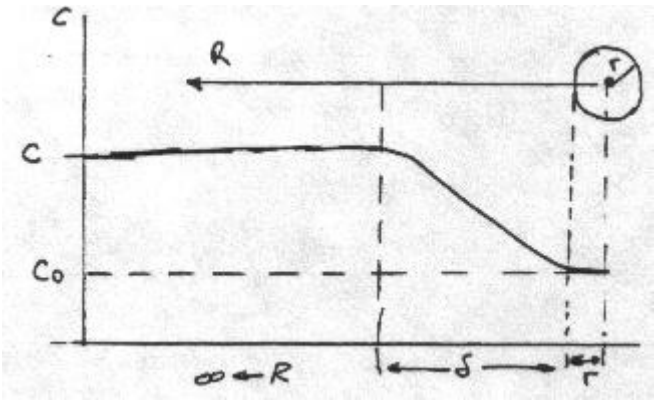


Figura IV-9.-Variación del perfil de concentraciones en las cercanías de una partícula en crecimiento.

La comparación de la expresión obtenida con la ecuación (V-4) demuestra que la difusión hacia una partícula esférica transcurre, a semejanza dc la difusión hacia una superficie plana a través de una capa de solución de espesor $\delta = r$.

Al sustituir (IV-45) en (IV-43) hallamos la expresión para la velocidad de crecimiento de la partícula en el régimen de difusión:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D\Delta c V_{mol}}{r} \qquad \text{(IV-46)}$$

21.-Régimen cinético

Otro régimen extremo de crecimiento de las partículas -el cinético - es característico en la cristalización. Se trata de que durante la unión de los átomos (moléculas, iones, dependiendo del tipo de red del pequeño cristal que crece) a la superficie idealmente plana del cristal, surgen dificultades complementarias parecidas a aquellas que tienen lugar durante la formación de los propios gérmenes de la nueva fase: cuando las moléculas que se han acercado se agrupan en la superficie del pequeño cristal en forma de un nuevo plano cristalino, este islote de germen (germen bidimensional) tiene un exceso de energía relacionado con sus superficies laterales **(Fig. IV-10)**. La variación de la energía del sistema en el proceso de formación del germen bidimensional de forma cuadrada con lado d puede escribirse en la forma

$$W(d) = 4\kappa d + bd^2\frac{\Delta\mu}{V_{mol}} \qquad \text{(IV-47)}$$

en este caso, la tensión lineal del peldaño-cara lateral κ es aproximadamente igual al producto de la energía interfasial específica por la altura del germen (dimensiones de la molécula): $\kappa = b\sigma$. El trabajo de formación del germen bidimensional crítico es:

$$W_{sc} = \frac{4\kappa^2 V_{mol}}{b\,|\Delta\mu|} = \frac{4\sigma^2 b V_{mol}}{|\Delta\mu|} \qquad \text{(IV-48)}$$

(la deducción de esta relación es análoga a la realizada para los gérmenes tridimensionales).

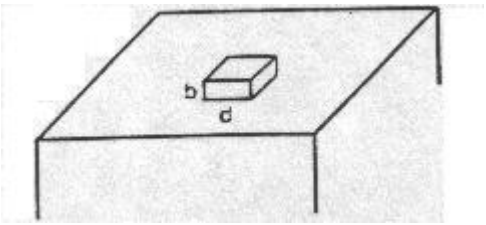


Figura IV-10.- Representación esquemática de un germen bidimensional.

Como demuestra la comparación de las expresiones (IV-18) y (IV-48), la relación de los trabajos de formación de gérmenes críticos tridimensional y bidimensional está determinada por la magnitud adimensional $\sigma V_{mol}/|\Delta\mu|b$, la cual puede escribirse también en la forma de $\sigma b^2/|\Delta\mu|(b^3 V_{mol})$, donde el numerador es la energía superficial de una celdilla de la red del cristal, y el denominador, representa la diferencia de los potenciales químicos referida a una sola molécula. Para sobresaturaciones pequeñas, el trabajo de formación del germen tridimensional es mucho más alto que el de formación del germen bidimensional: entre tanto, también esta última magnitud es lo suficientemente sustancial como para dificultar de forma notable el crecimiento de las partículas de la nueva fase.

Las investigaciones experimentales de los procesos de cristalización demuestran, sin embargo, que en los sistemas reales, de ordinario, no se crean impedimentos cinéticos importantes al crecimiento de los cristales en sobresaturaciones pequeñas. Esta circunstancia está relacionada con la estructura real de defectos de los cristales y, en particular. con la existencia en éstos de defectos lineales específicos llamados ***dislocaciones helicoidales.*** La dislocación helicoidal transforma los planos cristalinos paralelos del cristal en una espiral única que lleva el nombre de helicoide **(Fig. IV-11**), de modo qrue el crecimiento del cristal que contiene la dislocación helicoidal está relacionado no con la aparición de nuevos planos atómicos, sino con la continuación del crecimiento de la espiral. En este caso, en la superficie del cristal queda todo el tiempo un peldaño, y es más

ventajoso que los nuevos átomos se unan a este peldaño que a la superficie plana del cristal. Así, por ejemplo, en el caso de la red cúbica primitiva el átomo sobre la superficie del cristal - en la posición A -interacciona tan sólo con un átomo, y en el peldaño -en la posición B- con dos átomos (**Fig. IV-12)**. Es más ventajosa aún la unión de los átomos a los codos de los peldaños, es decir, en la posición C, cuando surgen tres enlaces. El crecimiento de los cristales puede considerarse como el desplazamiento de tales codos como resultado de difusión hacia éstos de los átomos a partir de la solución circundante o por la superficie del cristal. En la actualidad, las ideas examinadas acerca del crecimiento de los cristales y de la función que desempeña en este proceso la estructura de la superficie obtuvieron un considerable desarrollo teórico, en particular, con la utilización de simulación numérica en ordenadores.

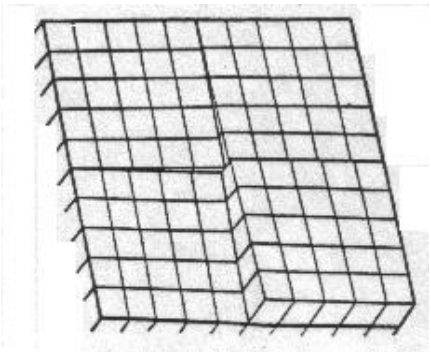


Figura IV-11.-Salida de una dislocación helicoidal a la superficie de un cristal.

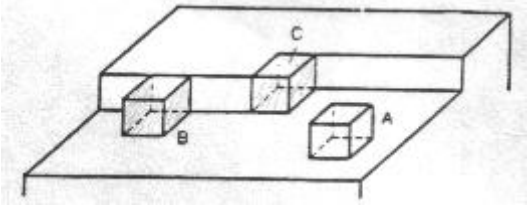


Figura IV-12.- Representación esquemática de la agregación de los átomos durante la formación de un nuevo plano atómico en un cristal.

22.-Formación de sistemas dispersos por condensación

Los procesos de aparición y crecimiento de los gérmenes de las nuevas fases examinados en los párrafos anteriores forman la base de las vías de condensación para la formación de los sistemas dispersos. La formación de los sistemas de alta dispersión de acuerdo con el mecanismo de condensación es posible en el caso de que, por una parte, surja una cantidad lo suficientemente grande de gérmenes de una nueva fase termodinámicamente más estable, y, por otra parte, la velocidad de crecimiento de estos gérmenes se encuentre en la zona de valores determinados (moderados). Para que se produzca un sistema inconexo estable es necesario también que existan factores que impidan la unificación (agregación) de las partículas de la fase dispersa. Este problema se analiza más detalladamente en el **capítulo IX.** El grado de dispersión del sistema que se forma se determina por la relación de las velocidades de aparición y crecimiento de las partículas de la fase dispersa, y para los sistemas débilmente estabilizados, además, por la velocidad de los procesos de su destrucción (y por el tiempo pasado después de su aparición).

Como se ha señalado en el **§ 2,** se puede - hasta cierto grado, convencionalmente - dividir los factores que conducen a la aparición de la metaestabilidad del sistema inicial en dos grupos: en factores químicos (en primer término, las diferentes reacciones químicas que implican la creación de altas concentraciones de un compuesto poco soluble y, con ello, de altas sobresaturaciones en el sistema), y en factores fisicoquímicos (variaciones de la presión, de la temperatura y de la composición de las fases).

23.-Métodos químicos de formación de sistemas dispersos

Los métodos químicos de creación de la sobresaturación son extraordinariamente variados: cualquier reacción que lleva a la formación de un producto insoluble y, en el caso de fases condensadas, también de un producto volátil (o, por el contrario, de un producto no volátil cuando los reactivos son gaseosos) puede, en principio, utilizarse para obtener un sistema disperso. Sin embargo, cuando el sistema disperso se obtiene en un medio acuoso, es deseable valerse de reacciones no relacionadas con la presencia de una gran cantidad de electrólitos capaces de provocar la coagulación del sistema que se forma **(**véanse los capítulos IX y X**).** Los

procesos de formación de los sistemas dispersos con distintos grados de dispersión y concentración como resultado de las reacciones químicas están difundidos ampliamente en la naturaleza y se emplean en diversas ramas de la tecnología. A continuación se insertan algunos ejemplos típicos de obtención de sistemas dispersos durante diferentes reacciones químicas.

Las ***reacciones de reducción***, constituyen la base de numerosos métodos de obtención de soles de oro y de plata por interacción de sales de estos metales con distintos reductores: fósforo (Faraday), tanino (Ostwald), formaldehído (Zsygmondy), acetona (Davis), por ejemplo:

$$2KAuO_2 + 3HCHO + K_2CO_3 = 2Au + 3HCOOK + KHCO_3 + H_2O$$

Las reacciones de oxidación están ampliamente difundidas en la naturaleza (en la corteza terrestre). Este hecho está relacionado con que, durante el ascenso de las masas magmáticas fundidas, así como de los gases, de las fases fluidas y de las aguas subterráneas que se desprenden de las primeras, todas las fases móviles migran de la zona de los procesos reductores que se operan a gran profundidad a las zonas de las reacciones de oxidación cercanas a la superficie. Como ilustración de los procesos de este tipo, está la formación de sol de azufre por reacción de sulfuro de hidrógeno, disuelto en aguas termales, con oxidantes (gas sulfuroso u oxígeno):

$$2H_2S + O_2 = 2S + H_2O$$

Otro ejemplo es el proceso de meteorización del silicato ferroso de rocas eruptivas:

$$Fe_2SiO_4 + 0{,}5O_2 + 5H_2O = 2Fe(OH)_3 + Si(OH)_4$$

con la formación de hidróxido férrico y de ácido silícico.

Los procesos de ***hidrólisis de sales*** tienen una amplia difusión en la naturaleza e importancia en la técnica la formación de hidrosoles. Estos procesos se aplican para la depuración de aguas servidas: la alta superficie específica de los hidróxidos coloidales formados mediante hidrólisis permite adsorber eficazmente las impurezas consistentes en moléculas de sustancias tensioactivas y en iones de metales pesados.

Además de las reacciones de hidrólisis, para la obtención de sistemas dispersos pueden utilizarse también otras ***reacciones de intercambio***; sin embargo, por regla general, en la solución resulta encontrarse una cantidad considerable de electrolito, circunstancia que puede rebajar la estabilidad del sistema que se forma. En este caso, a veces, es posible eliminar el exceso de electrolito por lavado del precipitado con su subsiguiente peptización. En estas ocasiones, con frecuencia, resulta ventajosa la obtención del sistema disperso con una sobresaturación muy alta, que se consigue mezclando soluciones concentradas de las sustancias reaccionantes. Por este procedimiento se obtienen los soles de azul de Prusia, de una serie de sulfuros, así como de ácido estánnico y de su compuesto con oro coloidal que lleva el nombre de púrpura de Casio.

La formación de un sistema disperso (preferentemente, de dispersión gruesa) mediante la ***separación de una fase gaseosa*** representa un importante proceso tecnológico en la obtención de diversos hormigones alveolares (comúnmente, con el desprendimiento de $C0_2$ mediante la reacción $CaCO_3$ + HCl), espumas sintéticas, goma microcelular y otras espumas solidificadas que poseen valiosas propiedades termoaislantes e insonorizantes, así como de espumas químicas para la extinción de incendios. Procesos similares transcurren en la masa para la producción de pan y pastelería. En condiciones naturales la desgasificación del magma eruptivo da lugar a la formación de piedra pómez y de tobas.

24.-Métodos fisicoquímicos de formación de sistemas dispesos

Los ***caminos fisicoquímicos*** de creación de la metaestabilidad del sistema inicial están relacionados, habitualmente, con la variación de la temperatura o, en casos menos frecuentes, de la presión en el sistema, así como con la variación de la composición del solvente. La base de los fenómenos meteorológicos la forma la aparición de sobresaturación (sobreenfriamiento) en el vapor de agua (formación de las nubes). La obtención de todos los materiales policristalinos en metalurgia está relacionada con los procesos de formación de sistemas dispersos (conexos) durante el cambio de temperatura; en este caso, con frecuencia, cuando se trata del problema de creación de materiales de construcción altamente resistentes para la técnica moderna, se presenta

como fundamental la tarea de controlar el grado de dispersión de las aleaciones que se forman.

El valor especial que se concede a los métodos de condensación para la obtención de sistemas dispersos se debe a que gracias a estos métodos se alcanzan los más altos grados de dispersión, inaccesibles para los métodos dispersivos y, al mismo tiempo, a la posibilidad de controlar el grado de dispersión (como asimismo el grado de polidispersión) de los sistemas en formación.

Para obtener ***sistemas altamente dispersos*** es necesario crear una elevada sobresaturación junto con una velocidad limitada de crecimiento de las partículas formadas. Esta condición puede realizarse para sustancias difícilmente solubles para las cuales ya una concentración pequeña corresponde a una considerable sobresaturación. Los sistemas más altamente dispersos se forman al mezclar una solución de concentración relativamente alta de una sustancia con una solución muy diluida de otra sustancia con la cual la primera sustancia forma un compuesto insoluble. La alta concentración de la primera sustancia asegura una alta sobresaturación y la gran velocidad de generación de gérmenes, mientras que la pequeña concentración de la segunda sustancia restringe la velocidad de crecimiento de los gérmenes formados como consecuencia del carácter lento de la difusión a partir de la disolución diluida.

Una particularidad importante de la obtención por condensación de dispersiones coloidales de sustancias difícilmente solubles consiste en que la alta sobresaturación puede llevar, al principio, a la aparición de partículas de una fase metaestable (regla de Ostwald). V. A. Karguin y Z. Ya. Bérestnieva descubrieron que estas partículas son amorfas; ahora bien, la posterior cristalización puede ir acompañada de su desmenuzamiento debido a grandes tensiones internas que surgen durante la cristalización. Dependiendo de la naturaleza de la sustancia, el estado amorfo puede mantenerse desde varios minutos (sol del oro) hasta horas, días e, incluso, años (soles del ácido silícico).

Para obtener ***sistemas monodispersos***, se puede, en condiciones de pequeña sobresaturación (para evitar que tenga lugar la formación homogénea de gérmenes de la nueva fase) introducir en el sistema un número necesario de gérmenes muy pequeños de la nueva fase. Este método de "gérmenes" (método de Zsigmondy) se emplea con frecuencia para la obtención de soles monodispersos de oro y de plata. En una solución de cloruro de oro se introduce un sol-germen del oro de dispersión sumamente alta obtenido por reducción de cloruro de oro por una solución etérea de fósforo. La adición sucesiva de un reductor, por ejemplo, formaldehído, conduce al crecimiento de las partículas en los gérmenes introducidos. El carácter monodisperso del sistema es asegurado por la constancia de la velocidad de crecimiento de las partículas. Tales aditivos actúan como ***modificadores de segundo género*** (de acuerdo con la clasificación de Rebínder). El método de gérmenes se utiliza ampliamente en la tecnología, por ejemplo, en la obtención del blanco de titanio (dióxido de titanio empleado como pigmento), en la fabricación de azúcar, etc.

También pueden obtenerse sistemas monodispersos por el método de La Mer, si en el sistema, durante un plazo prolongado, se mantiene una pequeña sobresaturación mediante una reacción química de lento desarrollo. Por ejemplo. durante la interacción de una solución diluida de tiosulfato de sodio con ácido sulfúrico o clorhídrico diluidos transcurre una reacción lenta:

$$3Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = 4S + 3Na_2SO_3 + H_2O$$

El crecimiento de las partículas de azufre tiene lugar durante varias horas, formándose un sistema sumamente monodisperso con propiedades ópticas peculiares (véase el capítulo VI). El crecimiento de las partículas puede retenerse añadiendo al sistema una solución de KI para eliminar el tiosulfato residual. Sin embargo, el exceso de KI puede llevar a la desestabilización del sistema debido a la eliminación de la capa determinadora del potencial de iones de ácido pentatiónico $S_50_6^{-2}$ (véanse los capítulos VII y X)**.**

Por introducción de sustancias tensioactivas con respecto a la superficie de separación de las fases inicial y nueva ***(modificadores de 1 género,*** de acuerdo con la clasificación de Rebínder) se consigue el control eficaz de la estructura dispersa de los sistemas que surgen durante la cristalización de los metales y durante otras transiciones de fase. Tales sustancias tensoactivas pueden desempeñar una función doble: disminuir bruscamente el trabajo de formación de los gérmenes críticos, aumentando, con ello, la probabilidad de su aparición, y, al mismo tiempo, dificultar el crecimiento de las partículas formadas mediante del "bloqueo" *sui géneris* de la superficie. De este modo, ambos efectos provocan el aumento del grado de dispersión del sistema que se forma durante la transición de fase, circunstancia que, por regla general, es una condición necesaria de obtención de materiales de alta resistencia mecánica (véase el capítulo XI).

25.-Procesos de dispersión en la naturaleza y en la técnica

El proceso de dispersión de los sólidos es uno de los más difundidos y de gran escala en la técnica moderna. Al mismo tiempo, representa uno de los fenómenos de mayor escala en la naturaleza, el cual, en un grado considerable, determinó los cambios en la estructura de la superficie terrestre y la posibilidad de nacimiento de la vida. Estos procesos condicionan la meteorización y la erosión de la corteza terrestre cuando bajo la acción de las tensiones y de la humedad existentes en la corteza terrestre se opera la transformación de las macizas rocas en sistemas finamente dispersos que constituyen la base del manto edáfico de la Tierra.

En la técnica, pertenecen a los procesos de dispersión todos los procesos de elaboración de cuerpos sólidos por corte y rectificación, extracción y desmenuzamiento de las rocas antes de su enriquecimiento por flotación y elaboración, profundización de las minas y perforación dc túneles en los macizos rocosos, trituración de grandes volúmenes de grano, cemento, carbón, pigmentos de barnices y pinturas y muchos otros. Los procesos de trituración requieren enormes gastos energéticos. Para los mismos se consume una parte considerable de toda la energía eléctrica producida. De acuerdo con las evaluaciones de los especialistas estadounidenses, en los Estados Unidos las inversiones totales para los procesos de dispersión son anualmente más de 70 mil millones de dólares. En la técnica, es también de gran importancia la emulsificación, o sea, la dispersión de un líquido en el otro.

El desmenuzamiento de los cuerpos sólidos se produce en molinos de diferentes construcciones cuya acción se basa, habitualmente, en la destrucción frágil de los pedazos del material que se desmenuza cuando éstos chocan contra cuerpos molientes (por ejemplo, bolas de acero o de porcelana) y contra las paredes del recipiente donde tiene lugar el desmenuzamiento; para obtener un polvo con alto grado de dispersión es necesario, a veces, realizar el desmenuzamiento durante muchas horas e, incluso, días. Una alta velocidad de desmenuzamiento se consigue en molinos vibratorios en los cuales un tambor con el material sometido a desmenuzamiento y con los cuerpos molientes efectúa movimientos vibratorios con una frecuencia de varios miles de ciclos por minuto. Se puede llegar a una alta pureza del material que se desmenuza utilizando molinos de chorro en los cuales el desmenuzamiento se realiza mediante colisiones mutuas de las partículas que vuelan a gran velocidad. Para obtener sistemas altamente dispersos se utilizan los llamados molinos coloidales, en los cuales el desmenuzamiento se lleva a cabo en campos con un alto gradiente de velocidad que se generan, por ejemplo, en el fino huelgo entre un cono en rápida rotación y una superficie inmóvil; a través de este huelgo se bombea el sistema disperso. Estructuras similares se emplean también para aumentar el grado de dispersión (homogeneización) de las emulsiones, por ejemplo, de la leche.

El consumo de energía durante el proceso de dispersión mecánica de los sólidos es determinado por las propiedades mecánicas de la fase sólida y el grado de dispersión requerido del producto. Se desmenuzan bien los materiales frágiles, mientras que el desmenuzamiento de los materiales plásticos se realiza tan sólo con dificultad. De acuerdo con el grado de dispersión del material desmenuzado se diferencian, habitualmente, ***la trituración gruesa*** (desmenuzamiento basto hasta obtener partículas de varios centímetros o milímetros de tamaño), ***trituración*** (hasta decenas de micrómetros) *y* ***trituración fina.*** Durante la trituración gruesa se observa comúnmente la ***regla empírica de Kirpichov-Kik***, de acuerdo con la cual ***el trabajo de trituraeión*** W_{trit} ***es proporcional al volumen del material triturado V***. Para la trituración fina suele observarse la ***regla de Rittinger***: la proporcionalidad entre el trabajo de trituración y la superficie del polvo formado ΔA. En el caso general, según ***Rebínder***, el trabajo de trituración es determinado por la relación

$$W_{trit} = \sigma^* \Delta A + k\,V \qquad \text{(IV-49)}$$

donde σ^* es el trabajo específico de trituración que puede superar, en varios órdenes, la energía superficial del sólido σ. Al mismo tiempo, para una serie de materiales se observa una proporcionalidad de las magnitudes σ^* y σ.

Un papel importante en la intensificación de los procesos de dispersión y, en la disminución de los gastos energéticos en estos procesos pertenece a la introducción de medios tensioactivos de diferente naturaleza y mecanismo de acción. Tales medios son capaces, por una parte, de facilitar la trituración por efecto de disminución adsortiva de la resistencia mecánica (efecto Rebínder; véase el capítulo XI), y, por otra parte, de prevenir la adhesión (agregacióu) de las partículas que se forman durante el desmenuzamiento (véanse los capítulos IX y X).

Por ejemplo, para el desmenuzamiento de los materiales hidrófilos que se utilizan ampliamente en las obras de construcción, la producción de masas cerámicas, de catalizadores, sorbentes y portadores (soportes), como medio de dispersión líquido durante la molienda se emplea, habitualmente, agua. Se sobreentiende que su aprovechamiento se determina no sólo por su actividad adsortiva con respecto a los materiales hidrófilos y la acción eficaz sobre su resistencia mecánica, sino también porque es fácilmente accesible y barata; la última circunstancia es muy importante si se toma en consideración la envergadura de dichas producciones.

Sin embargo, la tensión superficial relativamente alta del agua (aprox. 73 mJ/m^2) provoca la aparición de grandes fuerzas capilares de contracción (véase el capítulo I) en el proceso de su eliminación después de la molienda y, como consecuencia, la agregación de las partículas en la etapa de secado, de modo que puede surgir la necesidad de una operación complementaria: la de desagregación del material ya desmenuzado. La introducción en el agua de sustancias tensioactivas disminuye el valor de las fuerzas capilares de contracción, previene la agregación de las partículas y permite llevar a cabo el proceso de molienda hasta su etapa final en condiciones óptimas.

El estudio del papel que pertenece a los medios líquidos en la intensificación del desmenuzamiento de los sólidos constituye una de las tareas de la mecánica fisicoquímica o reología, cuyas bases se exponen en el capítulo XI. Igual importancia tienen las sustancias tensioactivas en la emulsificación y la espumación de los líquidos, o sea, en los procesos que se utilizan en la tecnología de muchas producciones de las industrias alimenticia, farmacéutica y química.

Los soles altamente dispersos de los metales y aleaciones en los más diversos medios de dispersión pueden obtenerse por el método de pulverización eléctrica que por su naturaleza fisicoquímica es intermedio entre el proceso de dispersión y la condensación. La pulverización eléctrica de polvos en medios no conductores se realiza de modo más eficaz aplicando descargas de alta frecuencia y de alta tensión. Este método elaborado por Bredig y Svedberg da la posibilidad de obtener diversos soles, por ejemplo, tan exóticos como los de metales alcalinos en solventes orgánicos. También es posible obtener soles con partículas de fase dispersa de composición compleja como resultado de la pulverización eléctrica de una aleación de una dada composición.

Capítulo V

PROPIEDADES CINÉTICO-MOLECULARES DE LOS SISTEMAS DISPERSOS

Si las partículas de la fase dispersa son lo suficientemente pequeñas, se pone al descubierto su participación en el movimiento térmico. Este hecho condiciona en los sistemas dispersos los fenómenos propios de soluciones moleculares tales como la difusión y la ósmosis. El apartado de la química coloidal que estudia estos fenómenos ya se convirtió en clásico. Obtuvo un considerable desarrollo teórico en los trabajos de Einstein y von Smoluchowski y sirvió de base para la formación de una serie de apartados de la física moderna y de la fisicoquímica como la teoría de las fluctuaciones y la teoría microscópica de la difusión. Al mismo tiempo, las investigaciones experimentales de las propiedades cinético-moleculares de los sistemas dispersos llevadas a cabo por Perrin, Svedberg y otros científicos, corroboraron la certeza de las ideas de las ciencias naturales que constituyen la base de la teoría cinético-molecular: debido a ello, estas investigaciones contribuyeron a que se encontrase la salida de la crisis filosófica en la física que se produjo en el cambio del siglo XIX al XX. Esto determina el valor científico general y de concepción del mundo de la teoría de las propiedades cinético-moleculares de los sistemas dispersos.

En la química coloidal moderna, la investigación de las propiedades cinético-moleculares de los sistemas dispersos se utiliza ampliamente para el estudio de su estructura: para el análisis del grado de dispersión y de la distribución de las dimensiones de las partículas de la fase dispersa.

1.-Movimiento browniano y difusión en los sistemas coloidales

En 1827, el botánico inglés R. Brown, al observar en el microscopio partículas de polen de plantas suspendidas en agua, observó que éstas se encontraban en continuo movimiento. Con el fin de comprobar si, acaso, este movimiento era resultado de la actividad vital de las células del polen, Brown llevó a cabo investigaciones similares con partículas muy pequeñas de diferentes sustancias (minerales y orgánicas) y descubrió que, independientemente de la naturaleza de la sustancia, siendo elevado el grado de desmenuzamiento, se observa siempre el movimiento caótico de las partículas. La teoría de este fenómeno que recibió el nombre de ***movimiento browniano***, fue formulada mucho más tarde por Einstein y von Smoluchowski sobre la base de la teoría cinético-molecular.

El movimiento térmico de las moléculas del medio de dispersión es acompañado de impactos de dichas moléculas contra la superficie de las partículas de la fase dispersa, llevando al desplazamiento de estas últimas por acción de los choques. La frecuencia de las oscilaciones de las moléculas en la fase líquida es del orden de $10^{12}s^{-1}$, y el número total de moléculas en las proximidades de la superficie de una partícula de cerca de 1 μm de diámetro llega a aproximadamente 10^7. El número total de impactos de las moléculas contra la superficie de una partícula semejante en un segundo es de 10^{19}; el mismo número de veces por segundo la partícula cambia la dirección y la velocidad de su movimiento. Esta es la razón de que en un experimento real se observan ciertas trayectorias promedio que describen los desplazamientos consecutivos de las partículas.

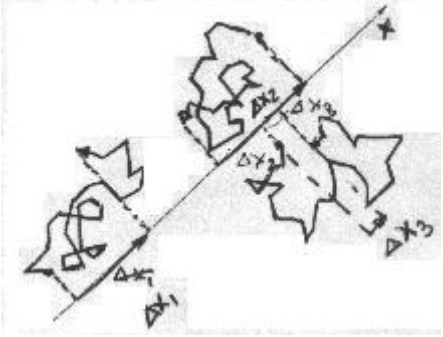


Figura V-1: Trayectorias del movimiento browniano de diversas partículas y su proyección sobre un eje x arbitrario.

El desplazamiento de cada partícula en un intervalo de tiempo determinado Δt se puede proyectar sobre un eje x orientado arbitrariamente en el espacio **(Fig. V-1)**. Puesto que el desplazamiento de cada partícula es aleatorio, las proyecciones correspondientes del desplazamiento de las partículas primera, segunda, tercera, etc. Δx_1, Δx_2, Δx_3, . . . también son aleatorias tanto en signo como en módulo. Debido a ello, el desplazamiento medio

$$\overline{\Delta x} = \sum \Delta x_i / N$$

i

de todas las N partículas, para un número N lo suficientemente grande resulta igual a cero: $\overline{\Delta x} = 0$ (en ausencia de flujo de líquido orientado o de gradiente de concentración de la fase dispersa). Sin embargo, las partículas se mueven y, en promedio, se alejan de la posición inicial. Para caracterizar la intensidad del movimiento browniano de las partículas de la fase dispersa es necesario efectuar el promedio de modo que los desplazamientos en las distintas direcciones no se sustraigan, sino se adicionen, es decir, conviene promediar los cuadrados de las proyecciones del desplazamiento. Einstein eligió como característica de este tipo a la magnitud

$$(\overline{\Delta x^2})^{1/2} = (\sum_i \Delta x_i^2/N)^{1/2}$$

que es la media cuadrática del desplazamiento de las partículas. Con el aumento del tiempo de observación Δt crece también el desplazamiento de las partículas $(\Delta x^2)^{1/2}$. La teoría del movimiento browniano establece la relación cuantitativa entre estas magnitudes.

2.-Difusión

Para hallar esta relación confrontemos el movimiento térmico de las partículas individuales en ausencia de un gradiente de concentración de la fase dispersa con su movimiento colectivo en presencia de dicho gradiente, es decir, con el proceso de difusión.

En 1855, Fick, por analogía con la ecuación de la conductividad térmica, formuló la ley de la difusión (primera ley de Fick):

$$j_{dif} = \frac{1}{A}\frac{dm}{dt} = -D\frac{dc}{dx} \qquad \text{(V-1)}$$

donde j_{dif} es el flujo de difusión igual a la cantidad de sustancia que en 1 s pasa a través de la unidad de área de sección A normal a la dirección de la difusión; D es el coeficiente de difusión ($m^2.s^{-1}$); dc/dx, el gradiente de concentración; para una ***difusión estacionaria,*** el gradiente de concentración dc/dx en cualquier punto del sistema es constante en el tiempo. Las dimensiones de j_{dif}, m y c deben corresponder unas a otras. En adelante, para expresar la concentración, se utilizará la designación c: el número de moles de partículas de la fase dispersa coloidal (contando por 1 mol $6{,}023.10^{23}$ partículas coloidales) en una unidad de volumen del sistema, o n: el número de partículas en una unidad de volumen; en correspondencia, las dimensiones para los flujos se expresarán como $mol.m^{-2}.s^{-1}$ ($j_{dif,c}$) y $m^{-2}s^{-1}$ ($j_{dif,n}$). En el último caso la ecuación de Fick toma la forma

$$j_{dif} = -D\frac{dn}{dx}$$

y la dimensión del coeficiente de difusión es la misma que en (V-1), o sea, m^2c^{-1}.

El coeficiente de difusión para partículas esféricas tiene la forma (la deducción se ve en los textos de fisicoquímica):

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A} = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \qquad \text{(V-2)}$$

conocida como ***ecuación de Stokes - Einstein.***

Esta relación, obtenida por Einstein en 1908 da la posibilidad, basándose en la determinación experimental del coeficiente de difusión de las partículas coloidales, de calcular su tamaño y, para el tamaño conocido de las partículas, determinar el número de Avogadro.

Para la aplicación directa de la primera ley de Fick para la determinación experimental del coeficiente de difusión se requiere, hablando en general, estudiar la difusión estacionaria. Con este fin sería necesario mantener por los dos lados de la celdilla cilíndrica (de sección A y longitud l) en que transcurre la difusión concentraciones constantes c_2 y c_1 y medir la cantidad de sustancia Δm/Δt transferida a través de la celdilla por unidad de tiempo. Por cuanto el gradiente de concentración es, en este caso, constante a lo largo de la longitud *l* de la celdilla y es igual a

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c_2 - c_1}{l}$$

el coeficiente de difusión se halla a partir de la expresión

$$D = \left| j_{dif} \right| \frac{1}{\Delta c} = \frac{\Delta m}{\Delta t A} \cdot \frac{1}{(c_2 - c_1)}$$

3.-**Difusión no estacionaria**

En la práctica, sin embargo, se emplean los métodos de medición del coeficiente de difusión basados en el estudio de la difusión no estacionaria, cuando el gradiente de concentración dc/dx no es constante en el tiempo. El principio de estos métodos consiste en estudiar la distribución de la concentración c(x,t) a lo largo de la celdilla de difusión y de la variación de esta distribución en el proceso de difusión. Para lograr este objetivo, la solución de concentración conocida c_o se pone en contacto por el plano x = 0 **(Fig.V-2)** con el medio de dispersión puro (c = 0), y se observa el "ensanchamiento" difusivo gradual del escalón brusco de la concentración.

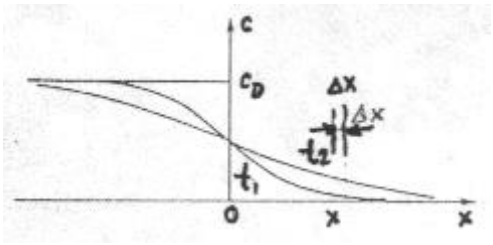


Figura V-2: Variación de la distribución de la concentración en el proceso de difusión.

Para describir las leyes generales de la difusión no estacionaria se recurre a la diferenciación de la expresión de la primera ley de Fick con respecto a la coordenada x (para la difusión unidimensional en una celdilla de sección constante unitaria), obteniéndose otra expresión de la ley de Fick que se denomina a veces ***segunda ley de Fick***:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \qquad \text{(V-3)}$$

La integración de esta ecuación diferencial de derivadas parciales análoga a la ecuación de conductividad térmica (es decir a una ecuación de tipo parabólico), debe proporcionar la variación de la distribución de las concentraciones en el tiempo c = c(x,t). Con este fin se introduce la variable auxiliar y = $x/(2Dt)^{1/2}$, y la segunda ley de Fick se escribe en la forma

$$-y\frac{dc}{dy} = \frac{d^2c}{dy^2}$$

cuya integración se ve en el curso de Fisicoquímica.

$$c(x,t) = \frac{c_o}{2}\left[1 - \phi\left(y = x/\sqrt{2Dt}\right)\right] \qquad \text{(V-4)}$$

Aquí $\phi(y = x/(2Dt)^{1/2})$ es la integral de la probabilidad de Gauss (función tabulada).

A partir de la expresión (V-4) se advierte que la relación $x^2/2Dt = k^2$ = constante corresponde a la concentración constante $c^* = c_o[1 - \phi(k)]/2$, o sea, la cinética del desplazamiento x(c*, t) de la sección con cierta concentración constante c* ("frente de difusión")- es descrita por una relación de la forma:

$$x^2(c^*,t) = 2k^2Dt \qquad \text{(V-5)}$$

o bien

$$x(c^*,t) = k\sqrt{2Dt} \qquad \text{(V-5a)}$$

La investigación de la variación en función del tiempo del perfil de concentraciones c(x,t) de las partículas de la fase dispersa en la celdilla de difusión puede basarse en diferentes métodos: colorimétrico (para sustancias coloreadas), nefelométrico, el de utilización de indicadores radiactivos, etc.

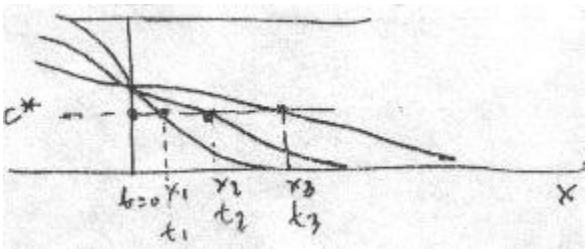


Figura V-3: dependencia de la posición de c^* con t. $x_i = k\sqrt{2Dt}$.

La dependencia c = c(x,t) permite determinar la magnitud D; de aquí, por la fórmula de Stokes-Einstein (V-2) se puede calcular el tamaño de las partículas que difunden. Así, por ejemplo, el método de difusión fue aplicado por Herzog para la determinación del tamaño eficaz de la molécula de azúcar de caña en solución acuosa. El valor experimental del coeficiente de difusión es D = 0,384 cm^2/día. Utilizando la ecuación de Stokes-Einstein (V-2) y suponiendo que las moléculas tienen forma esférica y una densidad igual a la del azúcar en estado cristalino (δ = 1,588) se tiene para la masa molecular el valor $M = 4\pi r^3 \delta N_A/3 = 332$, que se diferencia poco del valor verdadero de 342.

4.-Coeficiente de difusión y movimiento browniano

Las leyes generales de la difusión que se acaban de examinar y que describen los procesos de redistribución en el espacio de gran cantidad de partículas sugieren qué camino se debe seguir para hacer el análisis del comportamiento de partículas individuales que están en movimiento browniano. En efecto, de acuerdo con la fórmula (V-5), el cuadrado del desplazamiento del frente de difusión x^2 es proporcional al tiempo t y al coeficiente de difusión D. Es de esperar que, de la misma manera, también el cuadrado medio del desplazamiento de partículas coloidales individuales en el movimiento browniano (xi) ξ:

$$\xi = (\overline{\Delta x^2})^{1/2}$$

está relacionado con el tiempo de observación, es decir:

$$\xi = \sqrt{2D\Delta t}$$

Esta relación fue establecida por Einstein y von Smoluchowski en 1905-1906. De este modo, por medio del coeficiente de difusión D resultaron conectadas las descripciones macroscópica c(x,t) y microscópica $<\Delta x^2>(\Delta t)$ del proceso de difusión.

La comprobación de la teoría del movimiento browniano fue realizada por una serie de científicos (Svedberg, Westgren, Perrin, De Broglie y otros) tanto por observación de partículas individuales, como por observación de la difusión en sistemas dispersos.

Se estudió en dicha ocasión la influencia de diferentes factores: la temperatura, la viscosidad del medio de dispersión y las dimensiones de las partículas, sobre el valor del desplazamiento browniano ξ. Quedó demostrado que la teoría de Einstein-von Smoluchowski describe bien los datos experimentales.

5.-Determinación del número de Avogadro

El papel especial de la teoría de Einstein - von Smoluchowski en la historia del desarrollo de la ciencia está relacionado con el hecho de que esta teoría, al estudiar el movimiento de partículas coloidales individuales, ofrece la posibilidad de determinar la constante de Boltzmann k_B:

$$k_B = \frac{6\pi\eta r}{T} \cdot \frac{\overline{\Delta x^2}}{2\Delta t}$$

Puesto que la constante de los gases R se determina a partir de experimentos independientes (macroscópicos), la observación del movimiento de las partículas individuales (microscópicas) de la fase dispersa abría el camino para una nueva determinación independiente del número de Avogadro $N_A = R/k_B$. Estas mediciones, llevadas a cabo por Perrin y col. en una suspensión de goma guta, proporcionaron para N_A los valores $(5,6 \text{ a } 9,4).10^{23}$. Más tarde, Fletcher en experimentos con gotitas de aceite suspendidas en gases obtuvo para N_A el valor $(6,03 \pm 0,12).10^{23}$, muy cercano al actualmente aceptado $(6,023x10^{23})$.

Estos experimentos permitieron observar directamente el movimiento térmico de las partículas y determinar sus características cuantitativas. Con ello se refutaba la afirmación de W. Ostwald, enunciada con varios años de antelación a este acontecimiento, acerca de la imposibilidad, por principio, de confirmar experimentalmente la hipótesis cinético-molecular. Este es un ejemplo de la peligrosidad de efectuar afirmaciones futuristas en la ciencia.

6.-Movimiento browniano rotatorio

De modo análogo puede obtenerse la expresión para la velocidad del movimiento browniano rotatorio, de acuerdo con la cual el cuadrado medio del ángulo de giro φ de la partícula es proporcional al tiempo de observación Δt:

$$\overline{\Delta\varphi^2} = 2\Theta\Delta t \qquad \text{(V-6)}$$

El valor del coeficiente de difusión rotacional Θ está dado, según Einstein, por la expresión

$$\Theta = \frac{k_B T}{8\pi\eta r^3} \qquad \text{(V-7)}$$

donde r es el radio de la partícula. La determinación, realizada por Perrin, del número de Avogadro por la velocidad del movimiento browniano rotatorio de partículas aproximadamente esféricas dio el valor de $6{,}5 \times 10^{23}$.

El movimiento browniano rotatorio conduce a la perdida de ordenación de las partículas anisométricas si éstas, previamente, estaban orientadas de alguna forma, por ejemplo, por el flujo del medio de dispersión (véase el capítulo XI) o por acción de un campo eléctrico. Por el tiempo de esta pérdida de ordenación se puede determinar el coeficiente de difusión rotatoria de las partículas y, si su dimensiones y forma son conocidas, también el número de Avogadro. En este caso, las partículas tienen forma esencialmente anisométrica, y sus coeficientes de difusión de traslación y rotatoria se diferencian del valor proporcionado por la fórmula para las partículas esféricas. Así, por ejemplo, para elipsoides de revolución alargados con una relación de los diámetros principales $d_1:d_2 = 1:10$, el coeficiente D es 2/3 del coeficiente de difusión de las partículas esféricas (con el mismo volumen) que se define por la expresión (V-2).

7.-Algunas relaciones de la teoría de las fluctuaciones

Las investigaciones del movimiento browniano de las partículas de la fase dispersa sirvieron de base para el desarrollo de un apartado más de la ciencia, la teoría de las fluctuaciones. Las observaciones de Svedberg del movimiento browniano demostraron que el número de partículas en un volumen fijo pequeño varía ininterrumpidamente, desviándose del valor medio.

La probabilidad p de una fluctuación del número de partículas en el volumen estudiado es determinada por el trabajo W en contra de las fuerzas tendientes a eliminar la fluctuación:

$$p \propto \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right) \qquad \text{(V-8)}$$

($\propto$ significa proporcionalidad).

Examinemos la aparición de una fluctuación de la concentración Δc en un volumen V pequeño en comparación con el volumen total del sistema. En condiciones de equilibrio, para la concentración inicial media c, la energía libre F es mínima, y su derivada con respecto a la concentración es igual a cero; respectivamente, el trabajo de aparición de la fluctuación es determinado por la segunda derivada - no nula - d^2F/dc^2 en el volumen V:

$$W = \partial^2 F = \frac{1}{2}\cdot\frac{d^2F}{dc^2}\Delta c^2$$

en este caso

$$p(\Delta c) \propto \exp\left[-\frac{\Delta c^2}{2k_B T/\frac{d^2F}{dc^2}}\right] \qquad \text{(V-9)}$$

o bien

$$p(\Delta c) \propto \exp (- \Delta c^2/2\mu) \qquad \text{(V-9a)}$$

donde $\mu = k_B T/(d^2F/dc^2)$

Por consiguiente, la probabilidad de la fluctuación de la concentración $p(\Delta c)$ es descrita por la curva de Gauss, correspondiendo el cuadrado medio de las fluctuaciones a la dispersión μ en la distribución de Gauss:

$$\mu \equiv \overline{\Delta c^2} = k_B T/(d^2F/dc^2) \qquad \text{(V-10)}$$

Análogamente, también para otras propiedades fluctuantes el cuadrado medio de la fluctuación es igual a la relación de k_BT a la segunda derivada del incremento de la energía libre del sistema (trabajo de fluctuación) con respecto al parámetro fluctuante. En adelante, tal enfoque se usará en la descripción de las propiedades ópticas de los sistemas dispersos (ver cap. VI), en el examen de las propiedades eléctricas de los aerosoles (ver el cap. X) y de las condiciones de formación de las emulsiones críticas (ver el cap. VIII)

Puesto que $dF/dc = (dF/dV)(dV/dc)$, se puede escribir:

$$\frac{d^2F}{dc^2} = \frac{d}{dc}\left\lceil \frac{dF.dV}{dV\ dc}\right\rfloor$$

Para un número prefijado de partículas el producto del volumen V en el cual están distribuidas estas partículas por su concentración c es constante: V.c = constante. Por lo tanto, dV/dc = -V/c. Para variaciones pequeñas de c se tiene también dV/dc = constante:

$$V = cte./c \rightarrow dV/dc = cte.\frac{d}{dc}(1/c) = -\frac{1}{c^2}.cte = -\frac{cte.1}{c\ c} = -V/c$$

si dV/dc = cte., entonces:

$$\frac{d}{dc}\left\lceil \frac{dF.dV}{dV\ dc}\right\rfloor = \frac{d}{dc}\left\lceil \frac{-dF.V}{dV\ c}\right\rfloor = \frac{d}{dc}(\Pi.V/c) = \frac{V.d\Pi}{c\ dc} + \Pi\frac{d}{dc}(V/c) = \frac{V.d\Pi}{c\ dc}$$

($\frac{-dF.V}{dV\ c} = \Pi$; $\Pi\frac{d}{dc}(V/c) = 0$)

Esto da

$$\frac{d^2F}{dc^2} = \frac{V.d\Pi}{c\ dc} \qquad \text{(V-11)}$$

donde $\Pi = - dF/dV$ es la presión osmótica. la relación obtenida es válida para sistemas de distinta naturaleza: liosoles, aerosoles y soluciones de compuestos macromoleculares.

Para un sistema ideal, valiéndose de la ley de Van'T Hoff $\Pi = RTc$, se tiene $d\Pi/dc = RT$, de donde:

$$\overline{\Delta c^2} = \frac{k_BTc}{RTV} = \frac{c^2}{N_AVc} = \frac{c^2}{\langle N\rangle} \qquad \text{(V-12)}$$

o bien

$$\overline{\left\lceil \frac{\Delta c}{c}\right\rfloor^2} = \frac{1}{\langle N\rangle} \qquad \text{(V-12a)}$$

donde $\langle N\rangle$ es el número promedio de partículas en el volumen V en que se realiza el cálculo de partículas.

8.-Verificación experimental

La expresión (V-12a) es la relación fundamental de la teoría de las fluctuaciones desarrollada por von Smoluchowski. De acuerdo con von Smoluchowski, para un número medio de partículas observadas $\langle N\rangle$, la probabilidad de observación de un número de partículas N distinto al medio es descrita por la función de distribución de Poisson:

$$w(N) = \langle N \rangle^N \frac{e^{-\langle N \rangle}}{N!} \qquad \text{(V-13)}$$

en este caso, el cuadrado medio de las fluctuaciones relativas es inversamente proporcional al número medio de partículas observadas:

$$\overline{\left[\frac{\Delta N}{N}\right]^2} = \frac{1}{\langle N \rangle} \qquad \text{(V-14)}$$

Von Smoluchowski obtuvo también las expresiones para la frecuencia de aparición de las fluctuaciones, el tiempo medio de observación de una fluctuación y el cuadrado medio de variación del número de partículas entre dos observaciones.

En la **Tabla V-1** se comparan los resultados del cálculo realizado con la fórmula (V-13) con los datos experimentales de Westgren que calculó el número de partículas en un volumen pequeño. En la **Tabla V-1** se advierte que los resultados experimentales (para un número medio de partículas observadas igual a 1,45) son bien descriptas por la función de distribución (V-13).

Tabla V-1

Comparación de los resultados experimentales obtenidos por Westgren con los calculados de acuerdo con la ecuación (V-13) de la teoría de von Smoluchowski

Número de particulas	0	1	2	3	4	5	6	7
número de veces en que se observó el número dado de partículas	381	568	357	175	67	28	5	2
calculado con (V-13)	380	542	384	184	66	19	5	2

La teoría de von Smoluchowski liga las variaciones de fluctuación en el tiempo con la transferencia de las partículas a través de los límites de un volumen pequeño que se examina y, de este modo, con el proceso de difusión y con el parámetro principal que la describe, o sea, con el coeficiente de difusión D. Esta circunstancia, a su vez, proporciona otro camino independiente para la evaluación del número de Avogadro. Estos cálculos, por medio 75.000 observaciones del número de partículas con un radio de 62,5 nm de sol de oro en el ultramicroscopio, permitieron obtener el valor de N_A igual a $6{,}09 \times 10^{23}$.

9.-Fenómenos osmóticos en los sistemas dispersos

Se verán ahora brevemente las particularidades de la manifestación de los fenómenos osmóticos en los sistemas dispersos.

Durante la investigación de los sistemas coloidales Graham no logró determinar la presión osmótica. Consideró este hecho como base para la división de las soluciones en sistemas coloidales y en soluciones verdaderas. Sin embargo, investigaciones realizadas más tarde, demostraron que en tales sistemas sí se puede observar una presión osmótica medible, aunque de magnitud sumamente pequeña. El valor pequeño de la presión osmótica de los sistemas coloidales está relacionado con las dimensiones relativamente grandes de las partículas (en comparación con las moleculares) y, en consecuencia, a su pequeña cantidad en una unidad de volumen. En efecto, para los sistemas ideales la presión osmótica Π es proporcional a la concentración de las partículas c, es decir, al número de partículas n en la unidad de volumen:

$$\Pi = cRT = nk_BT \qquad \text{(V-15)}$$

Tratándose de soluciones verdaderas, para una concentración $c = 10^2$ mol.m^{-3} y $n = 6.10^{25}$ partículas/m^3, la presión osmótica alcanza valores del orden de $6 \times 10^{25} \times 4 \times 10^{-21} = 2{,}4 \times 10^5$ Pa (2,4 atm). Para los sistemas coloidales liófobos el número de partículas en 1 m^3 no supera, por regla general, 10^{21}, y la presión osmótica, correspondientemente, no excede de fracciones de milímetro de columna de agua. Además de las dificultades experimentales durante la determinación de cantidades tan pequeñas, un error considerable lo introduce la presencia de electrólitos, cuya eliminación total es imposible, por cuanto debido a ello se altera la estabilidad del sistema disperso (véase el capítulo X). La presencia de los electrólitos lleva a la aparición de presiones osmóticas de valor mucho mayor, y cuando existen membranas, al establecimiento de equilibrio iónico de membrana (equilibrio de

En los sistemas dispersos liófilos, por ejemplo, en las soluciones de compuestos macromoleculares, la concentración de la fase dispersa puede ser lo suficientemente alta; correspondientemente, también la presión

osmótica alcanza valores registrables con fiabilidad. En este caso, la medición de la presión osmótica, al igual que la utilización de los métodos de ebulloscopia y crioscopia ligados con ésta, abre el camino para estudiar tales sistemas, en particular, para la determinación de la masa molecular de los compuestos macromoleculares.

Los fenómenos osmóticos vinculados con la presencia de los polielectrólitos son de gran importancia en la vida del mundo animal y vegetal, debido a que, en un grado considerable, determinan la distribución del agua y de las sustancias disueltas en los tejidos de los organismos vivos, los cuales contienen numerosos "tabiques" semipermeables (membranas celulares, paredes de los vasos sanguíneos y del tubo digestivo, etc.)

Al referirse a los fenómenos osmóticos en los sistemas dispersos conviene tener en cuenta que la determinación del valor de la presión osmótica siempre se basa en la aplicación de las llamadas membranas semipermeables, a través de las cuales pueden difundir las moléculas del medio de dispersión, pero las grandes moléculas y partículas coloidales son incapaces de atravesar. Tales membranas, de por sí, son sistemas coloidales y sirven de objeto de multifacéticas investigaciones químico-coloidales (véase, por ejemplo, el capítulo VII).

10.-Sedimentación en los sistemas dispersos; métodos de análisis de dispersión por sedimentación

Durante la sedimentación (precipitación) de las partículas en el campo de gravedad, su movimiento se realiza por acción de la fuerza F_g igual al peso de las partículas en el medio dado. Para partículas esféricas de radio r

$$F_g = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_o)g \qquad \text{(V-16)}$$

donde g es la aceleración de gravedad, y ρ y ρ_o, las densidades de la partícula y del medio de dispersión, respectivamente. Al movimiento de las partículas en un medio viscoso (newtoniano; véase el capítulo XI) se opone la fuerza de resistencia viscosa F_η definida por la ley, de Stokes:

$$F_\eta = Bv = 6\pi\eta r v \qquad \text{(V-17)}$$

donde B es el coeficiente de rozamiento de las partículas; η, la viscosidad del medio de dispersión, y v, la velocidad del movimiento.

El movimiento acelerado de las partículas bajo la acción de la fuerza de gravedad tiene lugar hasta el momento en que la fuerza F_g quede equilibrada por la fuerza de resistencia viscosa F_η, después de lo cual el movimiento se transforma en uniforme y se efectúa a velocidad constante:

$$v = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 g(\rho - \rho_o)}{6\pi\eta r} = \frac{2r^2 g(\rho - \rho_o)}{9\eta} \qquad \text{(V-18)}$$

Como se ve en la relación obtenida, la velocidad de sedimentación de la partícula es proporcional al cuadrado de su radio. Ésta es la razón de que es posible determinar las dimensiones de partículas con densidad conocida por medición de su velocidad de sedimentación, o, si el sistema es polidisperso, la distribución por los tamaños. En este caso, por regla general, no se recurre a la observación directa de la velocidad de sedimentación de las partículas individuales, sino a la medición de algún parámetro aditivo, por ejemplo, del carácter de distribución de las partículas por la altura y de su variación en función del tiempo.

11.-Análisis por sedimentación

Un método difundido de determinación de las dimensiones de las partículas de la fase dispersa y del carácter de su distribución de tamaños es el análisis por sedimentación o por precipitación. Se examinará a título de ejemplo simple este método. Se basa en el registro de la variación en función del tiempo t del peso del precipitado P que se acumula en una cápsula durante la sedimentación de las partículas de la fase dispersa, las cuales, al principio, se encontraban distribuidas uniformemente en la altura H en el volumen del medio de dispersión **(fig. V-4)**.

Sedimentación en un sistema monodisperso

Para un sistema monodisperso la variación del peso del sedimento W en función del tiempo

representa una recta **(Fig. V-5)** cuya pendiente con respecto al eje de abscisas es proporcional a la concentración de las partículas de la fase dispersa c (a la masa de partículas en la unidad de volumen del sistema), a la velocidad de su sedimentación v, a la diferencia relativa de las densidades de la fase dispersa y del medio de dispersión $(\rho - \rho_o)/\rho$ y al área de la cápsula A en la cual se acumula el precipitado:

$$\frac{dW}{dt} = \frac{P}{t} = c\left[\frac{\rho - \rho_o}{\rho}\right] vAg \qquad \text{(V-19)}$$

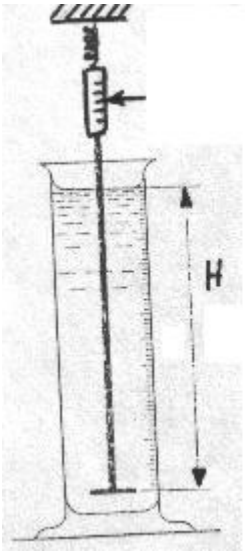


Figura V-4: Sedimentómetro elemental.

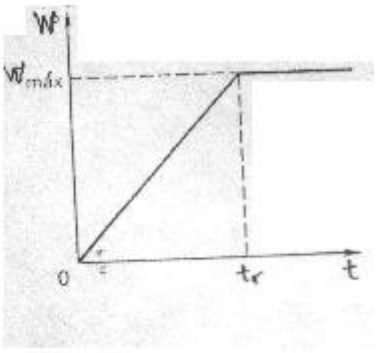


Figura V-5: Curva de acumulación para un sistema monodisperso.

Es evidente que la variación del peso del precipitado está relacionada, en este caso, con la variación de su masa m = cvAt mediante la expresión:

$$dm = cvA.dt \rightarrow cvA = dm/dt \rightarrow \frac{dW}{dt} = c\left[\frac{\rho - \rho_o}{\rho}\right] g\frac{dm}{dt} \qquad \text{(V-20)}$$

De acuerdo con (V-18) se observa velocidad constante de acumulación del sedimento hasta el tiempo t_r

$$t_r = \frac{H}{v} = \frac{9\eta H}{2r^2(\rho - \rho_o)g} \qquad \text{(V-21)}$$

al cual corresponde la completa sedimentación de todas las partículas de radio r. Entonces, el peso del precipitado en la cápsula es:

$$W_{máx} = c\left[\frac{\rho - \rho_o}{\rho}\right] AHg \qquad \text{(V-22)}$$

y la masa,

$$m_{máx} = cAH \qquad \text{(V-23)}$$

Para este momento se sedimentan totalmente también aquellas partículas que, inicialmente, se encontraban en la capa superior de la suspensión a la distancia H de la cápsula. En cualquier momento intermedio $t << t_r$, la parte perteneciente al precipitado en la cápsula es

$$\frac{W(t)}{W_{máx}} = \frac{m(t)}{m_{máx}} = \frac{t}{t_r}$$

y la velocidad relativa de acumulación del sedimento es igual a

$$\frac{d(W/W_{máx})}{dt} = \frac{d(m/m_{máx})}{dt} = \frac{1}{t_r} \qquad \text{(V-24)}$$

Seguidamente, para $t > t_r$, el peso del precipitado en la cápsula, como es natural, no cambia, y en la curva de dependencia de P con t debe aparecer un codo cuando $t = t_r$. El valor de t_r permite determinar la velocidad de movimiento de las partículas que recorrieron en este tiempo el camino H: $v = H/t_r$ y, por consiguiente, también el tamaño de las partículas r:

$$r = \left(\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_o)g} . \frac{H}{t_r} \right)^{1/2} \qquad \text{(V-25)}$$

12.-Sedimentación en un sistema polidisperso

En un sistema polidisperso real los valores de r están distribuidos en cierto intervalo desde $r_{mín}$ hasta $r_{máx}$, y la composición por fracciones puede caracterizarse mediante la correspondiente función de distribución, por ejemplo, mediante la función diferencial de distribución de las dimensiones de la masa de las partículas f(r). En este caso, la magnitud

$$f(r) = \frac{1}{m_{máx}} . \frac{dm(r)}{dr} \qquad \text{(V-26)}$$

es la parte perteneciente a la masa de las partículas cuyo radio se encuentra en el intervalo desde r hasta r + dr.

Generalmente se supone que durante la precipitación de tal sistema polidisperso las partículas de distintas dimensiones se sedimentan independientemente unas de otras y se mueven con la velocidad v(r), determinada para cada un de los radios. A raíz de ello, en lugar de una velocidad constante de acumulación del sedimento durante todo el tiempo de sedimentación, hecho que es característico para un sistema monodisperso, durante la sedimentación de los sistemas polidispersos se opera un cambio continuo de la velocidad de acumulación del sedimento y, correspondientemente, la variación del peso del sedimento en función del tiempo tiene la forma de una curva suave **(Fig. V-6)**.

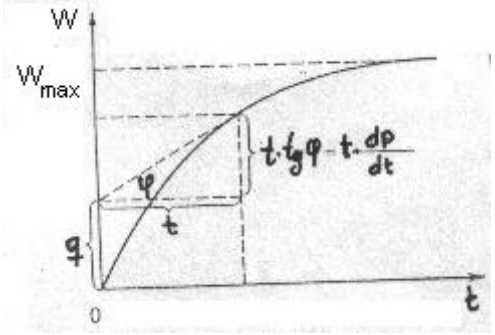


Figura V-6: Curva de acumulación de sedimento para un sistema polidisperso.

Para la descripción de la sedimentación de una fracción lo suficientemente estrecha de las partículas con dimensiones entre r y r + Δr se puede aplicar la expresión (V-24);

$$\frac{d(m/m_{máx})}{dt} = 1/t_r \qquad \text{(V-24)}$$

sin embargo, en este caso, las magnitudes m(t) y $m_{máx}$ deben referirse a la fracción examinada, es decir, se deben tomar en la forma Δm(t), $\Delta m_{máx}$:

$$\frac{d[\Delta m(t)/\Delta m_{máx}]}{dt} = \frac{1}{t_r} \qquad \text{(V-27)}$$

Teniendo en cuenta que $\Delta m = \Delta r.dm(t)/dr$ y $\Delta m_{máx} = m_{máx} f(r).\Delta r$, la expresión (V-35) se puede escribir en la forma

$$\frac{d}{dt}\left[\frac{1}{m_{máx} f(r)} . \frac{dm}{dr}\right] = \frac{1}{f(r)} . \frac{d^2(m/m_{máx})}{dt.dr} = \frac{1}{t_r}$$

De aquí, tomando como variable independiente $t = t_r$, se obtiene:

$$f(r) = \frac{d(m/m_{máx})}{dt.dr}\, t_r = \frac{d(m/m_{máx})}{dt^2}.\frac{t}{dr/dt}$$

De acuerdo con (V-25):

$$r = \left[\frac{\eta H}{2(\rho - \rho_o)gt}\right]^{1/2}$$

se tiene:

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{1}{2}\left[\frac{9\eta H}{2(\rho - \rho_o)g}\right]^{1/2} t^{-3/2}$$

Por consiguiente, la función de distribución de las dimensiones de las partículas f(r) puede determinarse directamente a partir de los valores de la segunda derivada con respecto al tiempo de la masa relativa $m(t)/m_{máx}$, o, lo que es lo mismo, del peso relativo $W/W_{máx}$ del sedimento:

$$f(r) = -2\left[\frac{2(\rho - \rho_o)g}{9\eta H}\right]^{1/2} t^{5/2}\, \frac{d^2(W/W_{máx})}{dt^2} \qquad \text{(V-28)}$$

Cabe señalar que a valores del radio de las partículas fuera de los límites $r^{mín}$ y $r^{máx}$ corresponden derivadas segumdas $d^2(W/W_{máx})/dt^2$ nulas. A tiempos menores que el tiempo de sedimentación completa de las partículas de las dimensiones mayores corresponde el tramo lineal inicial de la curva de acumulación del precipitado W(t), y a tiempos mayores que el tiempo de sedimentación de las partículas menores, el segundo tramo lineal horizontal, es decir, el valor constante del peso del sedimento después de terminar la precipitación (véase la **Fig. V-6)**.

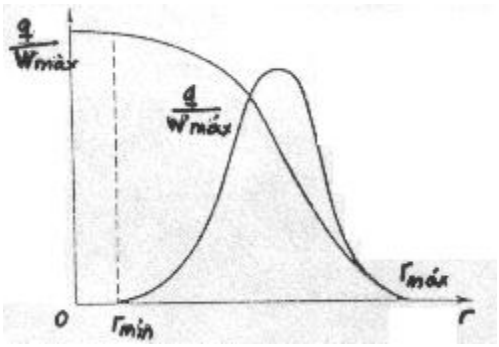


Figura V-7: Curvas integral y diferencial de distribución de tamaños de las partículas sedimentadas.

Durante la elaboración de los datos del análisis por sedimentación se recurre a la diferenciación gráfica de la curva de acumulación del precipitado. Este método de determinación de la curva de distribución de las dimensiones de las partículas se basa en la ecuación de Svedberg-Oden

$$W = q + t\frac{dW}{dt} \qquad \text{(V-29)}$$

en la cual la magnitud q representa el peso de las partículas con dimensiones mayores que las de las partículas $r_t = r(t)$ que terminan su sedimentación en el tiempo t (es decir, de todas aquellas fracciones que se sedimentaron por completo para el tiempo t). Esta ecuación tiene un sentido físico simple: dado que la velocidad de incremento del peso del precipitado dW/dt en cualquier momento de tiempo prefijado t es determinada por la sedimentación de las partículas con dimensiones menores que $r_t = r(t)$, y puesto que hasta este momento la acumulación de tales partículas transcurría a velocidad constante, el producto t(dW/dt) no es sino el peso de las partículas de dimensiones $r < r_t$ que se precipitaron para el tiempo t en la cápsula del sedimentímetro, mientras que el residuo q = W - t(dW/dt) es el peso de partículas más grandes que ya concluyeron su sedimentación. Gráficamente, la magnitud q es un segmento cortado en el eje de ordenadas por la tangente de la curva W(t) (véase la **Fig. V-6**). Al trazar tales tangentes y determinar para cada una de éstas los valores de q y las dimensiones de las partículas r(t), que están terminando la sedimentación para el tiempo t, se obtiene la llamada curva integral de distribución $q(r)/W_{máx}$. La segunda diferenciación de esta curva da la curva diferencial de

distribución **(Fig. V-7)**.

13.-Otras funciones de distribución de tamaños

Se emplean también métodos numéricos de elaboración de las curvas de acumulación sobre la base de utilización de determinadas expresiones analíticas para la función de distribución y, en consecuencia, para la curva de acumulación. Este hecho permite, especialmente si se utiliza una computadora, reducir de modo sustancial el procesamiento de los datos experimentales obtenidos por el análisis por sedimentación: en este caso el procedimiento se reduce a la determinación de los parámetros de la ecuación que describe la función de distribución por medio de varios puntos de la curva de acumulación. Se sobreentiende que al recurrir a estos métodos de cálculo es necesaria la confirmación experimental de la posibilidad de aplicar la función elegida que ajusta la curva de distribución.

Además de las curvas examinadas de distribución de las dimensiones por la masa de las partículas $f(r) = d(m/m_{máx})/dr$, se hace uso, a veces, también de otras distribuciones "renormalizadas", por ejemplo, la distribución diferencial de las dimensiones por el número de partículas $N\ f_N(r) = d(N/N_{máx})/dr$ y la distribución diferencial de los tamaños por la superficie de las partículas $A\ f_A(r) = d(A/A_{máx})/dr$, donde $N_{máx}$ es el número total de partículas, y $A_{máx}$, su superficie total. Entre estas funciones de distribución existe la siguiente relación:

$$f_N(r) = \frac{m_{máx}}{\frac{4}{3}\pi r^3 \rho N_{máx}} f(r) \qquad \text{(V-30)}$$

$$f_A(r) = 4\pi r^2 f_N(r)\frac{N_{máx}}{A_{máx}} = \frac{3m_{máx}}{\rho r A_{máx}} f(r) \qquad \text{(V-31)}$$

14.-Límites de uso del método de sedimentación

El método del análisis de dispersión por sedimentación se utiliza habitualmente tan sólo para sistemas que contienen partículas cuyos radios se encuentran dentro de los límites de 1 a 100 μm. Cuando se sedimentan partículas mayores en medios poco viscosos, por ejemplo, en agua, es necesario tomar en consideración las desviaciones con respecto a la ecuación de Stokes relacionadas con el flujo turbulento del medio alrededor de las partículas, así como introducir correcciones para el movimiento acelerado de las partículas al comienzo de la sedimentación. Sobre la sedimentación de las partículas con dimensiones de fracciones de micrómetro y menores ejercen una influencia sustancial los fenómenos de difusión.

15.-Equilibrio de sedimentación-difusión en sistemas dispersos. Aplicación de centrífugas para el análisis de dispersión

La sedimentación de las partículas de la fase dispersa por acción de la fuerza de gravedad conduce a la concentración de las partículas en la parte inferior del recipiente (o en la parte superior, si la densidad de la sustancia de la fase dispersa es menor que la del medio de dispersión). Para partículas de dimensiones lo suficientemente pequeñas, en las cuales la propensión a la sedimentación es menos intensa, mientras que el coeficiente de difusión es más alto, a la sedimentación se opone la tendencia a la distribución uniforme de las partículas en la altura debido al movimiento browniano. Si entre los procesos de sedimentación y de difusión se llega el equilibrio: ***el equilibrio de sedimentación-difusión***, entonces, se establece también una distribución determinada de equilibrio de las partículas a lo largo de la altura. La condición de equilibrio de sedimentación-difusión puede obtenerse tanto a partir de consideraciones cinéticas, como termodinámicas. El enfoque cinético se basa en la comparación del flujo de difusión de las partículas hacia arriba, a lo largo de la coordenada z:

$$j_{dif,n} = -D\frac{dn}{dz} = -\frac{k_B T}{6\pi\eta r}\cdot\frac{dn}{dz}$$

con el flujo de sedimentación dirigido hacia abajo:

$$j_{sed,n} = vn = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_o)g}{6\pi\eta r} n$$

aquí n es la concentración de las partículas (el número de partículas en 1 m^3), y v, la velocidad de la

sedimentación. La condición de equilibrio dinámico entre la difusión y la sedimentación corresponde a la igualdad (en valor absoluto) de los flujos $j_{dif} = j_{sed}$, es decir

$$-D\frac{dn}{dz} = vn$$

o bien

$$\frac{dn}{n} = -\frac{v}{D}dz$$

Al integrar esta ecuación dentro de los límites 0 y z , y n_o a n, se obtiene:

$$n = n_o \exp\left(-vz/D\right) = n_o \exp\left[\frac{\frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_o)gz}{k_B T}\right] \qquad \text{(V-32)}$$

Esta expresión, que describe la distribución de la concentración de las partículas en función de la altura es aplicable tanto a los sistemas coloidales, como a los gases. Puesto que para los gases ideales la concentración es proporcional a la presión, la ecuación (V-32), en este caso, se puede anotar en la siguiente forma:

$$P(z) = P_o \exp\left(-\frac{m_{moléc}gz}{k_B T}\right) \qquad \text{(V-33)}$$

aquí $m_{moléc}$ es la masa de una molécula. La ecuación (V-33) lleva el nombre de ***fórmula barométrica de Laplace.***

La ecuación (V-32) permite determinar la altura z en la cual la concentración de la fase dispersa disminuye un número determinado de veces en comparación con la altura z = 0. **(Figura V-8)**

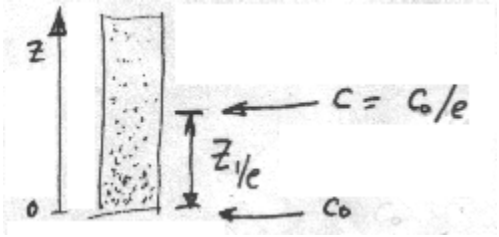


Figura V-8: equilibrio de sedimentación difusión.

Como parámetro que caracteriza el grado de desarrollo de la *"**atmósfera difusa**"* formada por las partículas de la fase dispersa suspendidas en el medio de dispersión se puede elegir la altura en la cual la concentración de las partículas decrece e (e= 2,7182818…) veces:

$$z_{1/e} = k_B T/m'g = D/v \qquad \text{(V-34)}$$

donde $m' = [(\rho - \rho_o)/\rho]m$ es la masa "eficaz" de las partículas, considerando al empuje del medio, o dos veces:

$$z_{1/2} = (\ln 2)z_{1/e} = 0{,}692 z_{1/e}$$

Para las moléculas de gases, por ejemplo, de oxígeno, la magnitud $z_{1/2}$ resulta igual a 5 km, aproximadamente, para las partículas de sol de oro muy disperso ($r \approx 100$ nm) $z_{1/2} \approx 3{,}5$ m, y para partículas de suspensiones de goma guta ($r \approx O{,}37$ μm) $z_{1/2} \approx 0{,}1$ mm.

Valiéndose de la ecuación (V-32), Perrin, sobre la base del estudio experimental de la distribución del número de partículas en altura en suspensiones de goma guta calculó el valor del número de Avogadro; también en este caso el valor de $N_A = 6{,}7 \times 10^{23}$, hallado por él, es próximo al actual.

16.-**Limitaciones del método**

Para los sistemas dispersos con dimensiones de las partículas menores que 0,1 μm, la observación directa del establecimiento del equilibrio de sedimentación-difusión en el campo gravitatorio de la Tierra se ve

sustancialmente dificultado o resulta prácticamente imposible, por cuanto en este caso el equilibrio se alcanza con extraordinaria lentitud. El orden de magnitud del tiempo característico necesario para el establecimiento del equilibrio se puede evaluar como tiempo de sedimentación t_{sed} por la altura $z_{1/e}$ o como tiempo de desplazamiento del frente de difusión a la misma distancia. Como quiera que $t_{sed} \propto z_{1/e}/v$ $z_{1/e} \propto D/v$, tenemos $t_{sed} \propto D/v^2$. Al sustituir en esta expresión el valor de $D = k_BT/6\pi\eta r$ y $v = 2r^2g(\rho - \rho_o)/9\eta$, hallamos que el tiempo de establecimiento del equilibrio es inversamente proporcional a la quinta potencia del tamaño de la partícula (o sea, a la masa en la potencia 5/3) y al cuadrado de la aceleración de la gravedad: $t_{sed} \propto k_BT\eta/r^5(\rho - \rho_o)^2g^2$. Consecuentemente, para partículas con dimensiones mucho menores que 0,1 μm, el tiempo de establecimiento del equilibrio llega ya a varios años. El largo lapso necesario para que se establezca el equilibrio de sedimentación-difusión, aumenta la probabilidad de alteración de la estabilidad de las condiciones del experimento (aparición de flujos de convección debido a sacudidas mecánicas casuales o a oscilaciones de la temperatura, etc.); como resultado, también este método de observación, a la par de la sedimentación común, se convierte en inaplicable para el estudio de los sistemas dispersos con un grado de dispersión coloidal.

17.-Uso de centrífugas

El equilibrio examinado anteriormente se puede desplazar en el sentido de la prevalecencia de la sedimentación, si el campo gravitacional se sustituye por uno centrífugo con una aceleración mucho mayor que g creada por la acción de una centrífuga o de una ultracentrífuga. Este método, utilizado por primera vez por Dumanski y desarrollado en los trabajos do Svedberg y de su escuela, da la posibilidad, actualmente, de crear aceleraciones hasta 10^5-10^6 g, realizando, debido a ello, no sólo la sedimentación de partículas coloidales, sino también incluso la separación por sedimentación de moléculas de diferente masa. El empleo de ultracentrífugas ofrece la posibilidad de efectuar, a la par del análisis de dispersión de los sistemas coloidales y de las soluciones de compuestos macromoleculares, también la separación preparativa de los mismos en fracciones.

Uno de los métodos de análisis de dispersión de los sistemas altamente dispersos es el estudio del equilibrio de sedimentación-difusión en el campo centrífugo de una ultracentrífuga. En este caso es posible alcanzar rápidamente el equilibrio porque el valor de la magnitud $z_{1/2}$ es pequeño. Sin embargo, con mayor frecuencia, se lleva a cabo el estudio simultáneo de la sedimentación y de la difusión, analizando el cambio del carácter de distribución de las partículas a lo largo de la altura en función del tiempo; durante la sedimentación en el campo gravitatorio tal estudio simultáneo (en un mismo experimento) de la sedimentación y de la difusión se consigue realizar tan sólo con gran dificultad y en una región limitada de dimensiones de las partículas.

Cuando una partícula de radio r precipita en un campo centrífugo, la velocidad de su movimiento dR/dt es determinada por la aceleración centrífuga ω^2R, donde ω es la frecuencia angular de rotación del rotor de la centrífuga, y R, la distancia que separa la partícula del eje de rotación:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_o)\omega^2 R}{B} \qquad \text{(V-35)}$$

donde B es el coeficiente de rozamiento. Por consiguiente,

$$\frac{\ln (R/R_o)}{\Delta t\omega^2} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_o)\omega^2 R}{B} = \frac{m}{B}\left(1 - \frac{\rho_o}{\rho}\right) \equiv S \qquad \text{(V-36)}$$

donde R_o y R son las distancias que separan la partícula del eje de rotación al comienzo de la sedimentación y al cabo del tiempo Δt, respectivamente, y m es la masa de la partícula. La magnitud **S** se denomina ***constante de sedimentación.*** Si $\Delta R = R - R_o << R_o$, entonces, la ecuación (V-36) aproximadamente, puede ponerse como

$$S \approx \frac{\Delta R}{R_o \Delta t \omega^2} \qquad \text{(V-36a)}$$

Para partículas esféricas el coeficiente de rozamiento B es igual a $6\pi\eta r$ y entonces la constante de sedimentación está relacionada con el radio de las partículas r por la expresión

$$S = \frac{\Delta R}{R_o \Delta t \omega^2} = \frac{2r^2(\rho - \rho_o)}{9\eta} \qquad \text{(V-36a)}$$

Las determinaciones independientes de las dimensiones de las partículas esféricas por métodos de

difusión ($r \propto D^{-1}$) y por métodos de sedimentación ($r \propto S^{1/2}$) generalmente proporcionan resultados concordantes.

18.-Combinación con difusión

Para las partículas no esféricas el coeficiente de rozamiento B no es igual a $6\pi\eta r$ y depende de su forma y dimensiones. Por esta causa, la utilización de uno solo de estos métodos: del de sedimentación o del de difusión, da únicamente el radio convencional de las partículas, igual al radio de una partícula esférica con el mismo valor del coeficiente de difusión o de la constante de sedimentación; tales radios "equivalentes" pueden diferenciarse dependiendo del método de su determinación. Con el fin de hallar las verdaderas dimensiones o, más frecuentemente, la masa m de las partículas no esféricas, así como para obtener datos acerca de su forma, se necesita la combinación dc dos métodos, basados en principios diferentes, y estos métodos habitualmente, son los de difusión y de sedimentación, es decir, es necesaria la determinación independiente de las constantes de sedimentación y de los coeficientes de rozamiento de las partículas. El producto de estas magnitudes no depende de la forma de las partículas y es proporcional a su masa:

$$SB = m(1 - \rho_o/\rho) \qquad \text{(V-37)}$$

el valor del coeficiente de rozamiento B para una masa conocida de las partículas caracteriza su forma. En los últimos decenios los estudios de este tipo obtuvieron un intenso desarrollo en relación con el análisis de la estructura de las macromoléculas en solución.

19.-Métodos experimentales y tratamiento de los resultados

En la realización del análisis de sedimentación con el empleo de centrífugas, en el caso de sistemas de dispersión relativamente gruesa, se recurre, a veces, a los métodos de ponderación (balanza centrífuga). Para sistemas altamente dispersos y soluciones de sustancias macromoleculares se utilizan ultracentrífugas con valores ω^2R del rotor que llegan a 10^6 g y con un sistema óptico de registro de la sedimentación de las partículas que permite juzgar sobre la distribución de la concentración $c = c(R, \Delta t)$. En este caso se utiliza, con frecuencia, la metodología de superposición de capas, cuando el sistema disperso o la solución de polímero se superponen al medio de dispersión puro al cual, después, transcurre el movimiento de las partículas. Si las velocidades de sedimentación y de difusión en estas condiciones son del mismo orden, resulta que incluso para un sistema monodisperso se observa un ensanchamiento del frente de sedimentación **(Fig. V-9)**.

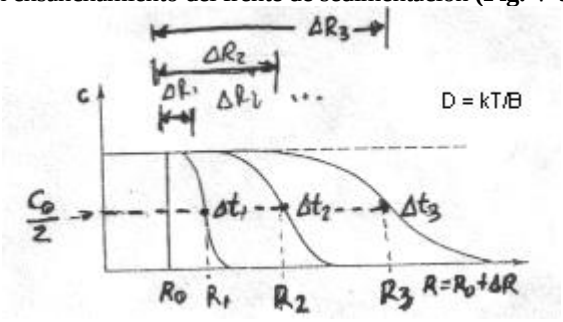


Figura V-9: Influencia de la difusión en la variación de la forma del frente durante la centrifugación de un sistema monodisperso.

Se puede considerar que los procesos de sedimentación y de difusión de las partículas de la fase dispersa son independientes y que sus velocidades se suman. Esto significa que las curvas de la **Fig. V-9** son idénticas por su forma a las curvas de la **Fig. V-2**, pero el origen de coordenadas z = 0, al cual corresponde el valor de la concentración de la solución igual a la mitad de la concentración inicial de la solución $c = c_o/2$, se traslada con la velocidad que, de acuerdo con la expresión (V-36a), es determinada por la magnitud de la constante de sedimentación. De este modo, para un sistema monodisperso, la constante de sedimentación puede determinarse por medio de la velocidad de desplazamiento del punto correspondiente a la mitad de la concentración, $R_{co/2}$ vs. Δt. En tanto que la comparación de la forma de las curvas de dependencia de c con x, donde $x = R - R_{co/2}$, con la expresión (V-4):

$$c(x,t) = \frac{c_o}{2}[1 - \phi(y)]$$

permite determinar el coeficiente de difusión y calcular, a partir de su valor, el coeficiente de rozamiento B. Con ello, en un solo experimento, se logra obtener tanto el valor de la masa de las partículas que precipitan (a partir del producto SB mediante la relación V-37), como datos acerca de su forma.

En los sistemas polidispersos el ensanchamiento del frente de sedimentación está relacionado tanto con la difusión, como con las diferencias en las velocidades de sedimentación de las partículas de distinto tamaño. Si se puede despreciar la difusión, entonces la dependencia de c con R, en cualquier momento, refleja directamente la forma de la curva integral de distribución de las dimensiones de las partículas.

Para obtener a partir de la curva de sedimentación c vs. R, Δt = constante) la curva $q(r)/W_{máx}$ es suficiente, en el eje de ordenadas, expresar la concentración ordenadas en unidades relativas c/c_o, y, en el eje de abscisas, pasar de los desplazamientos de las partículas ΔR en el tiempo Δt a su radio, haciendo uso de la relación (V-36a). En este caso de velocidades de difusión infinitesimales, las curvas $c = c(\Delta R/\Delta t)$ coinciden para todos los tiempos de sedimentación Δt.

Esta circunstancia también permite separar en los sistemas polidispersos los efectos relacionados con la sedimentación y la difusión. Con este objeto, la curva de sedimentación se representa en coordenadas $c - (\Delta R/\Delta t)$ **(Fig. V-10)**.

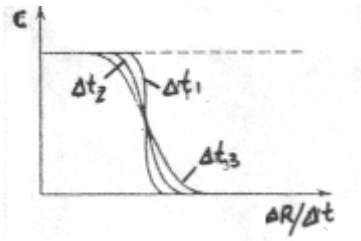


Figura V-10: influencia de la difusión en la forma de las curvas de sedimentación en coordenadas $c - \Delta R/\Delta t$.

La diferencia entre las curvas obtenidas por este procedimiento para Δt distintos se debe, enteramente, a la aportación de los procesos de difusión al ensanchamiento del frente de sedimentación; ésta es la razón de que, basándose en el análisis de variación de la forma de las curvas c vs. $\Delta R/\Delta t$ en función del aumento del tiempo de sedimentación, es posible determinar el valor medio del coeficiente de difusión (o, con un análisis más detallado, los valores de los coeficientes de difusión para distintas fracciones). Puesto que el desplazamiento de difusión es proporcional a $(\Delta t)^{1/2}$, las curvas c vs $\Delta R/\Delta t$ pueden volverse a calcular para el tiempo de sedimentación nulo $\Delta t = 0$; como resultado, se obtiene la verdadera curva de sedimentación (no complicada por la difusión) la cual, recurriendo al método examinado antes, puede, a su vez, reconstruirse en la curva integral de distribución de las constantes de sedimentación de las partículas o (si se utilizan los valores del coeficiente de rozamiento hallados a partir del análisis de la aportación de los efectos de difusión), de las dimensiones de las partículas. Cabe señalar que en la mayoría de las centrífugas rápidas se utiliza una metodología óptica especial (sistema Schlieren) que permite registrar el gradiente del índice de refracción del sistema disperso, que es proporcional al gradiente de concentración de las partículas de la fase dispersa. En este caso, las curvas experimentales obtenidas (similares por su forma a las curvas diferenciales de distribución de las dimensiones de las partículas) primero, por integración numérica, se transforman en curvas de dependencia de c con ΔR) y luego, se elaboran como se ha expuesto anteriormente.

Capítulo VI

PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS SISTEMAS DISPERSOS

Los sistemas dispersos en los cuales las dimensiones de las partículas de la fase dispersa son mucho menores o del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la luz visible, tienen propiedades ópticas características. El estudio de las particularidades del paso de la luz a través de diferentes sistemas da la posibilidad de determinar en éstos la presencia y la concentración de las partículas de la fase dispersa, así como analizar la estructura de las últimas. La teoría de las propiedades ópticas de los sistemas dispersos representa un campo complicado y muy elaborado de la física moderna. Sin embargo, dicha teoría no permite describir totalmente todos los detalles de las propiedades ópticas de los sistemas, en especial, de los de dispersión gruesa y muy concentrados. Dentro del marco del curso se examinarán las bases físicas de la más característica entre las propiedades ópticas: la dispersión de la luz por partículas de dimensiones mucho menores que la longitud de onda *(dispersión de Rayleigh)* y se describirán cualitativamente los casos más complicados de dispersión y de absorción de la luz por las partículas de grandes dimensiones, como asimismo el papel de las fluctuaciones durante la interacción de la luz con los sistemas dispersos.

1.-Dispersión de la luz por partículas pequeñas [conforme a Rayleigh]

Durante la propagación de la luz en un medio cualquiera, bajo la acción del vector de la intensidad eléctrica E de la onda de luz, tiene lugar una polarización del medio. Las moléculas del mismo adquieren un momento dipolar alterno que oscila con la frecuencia de la onda de luz $\nu = \omega/2\pi = c/\lambda$, donde ω es la frecuencia angular; λ, la longitud de onda, y c, la velocidad de la luz en el medio dado.

De acuerdo con las leyes de la electrodinámica, los dipolos moleculares oscilantes son fuentes de ondas secundarias con la misma frecuencia ω. En un medio homogéneo con polarizabilidad α_o la interferencia de las ondas secundarias, por el principio de Huygens - Fresnel, conduce a la propagación de la luz tan sólo en la dirección de la onda luminosa primaria (incidente). En un medio inhomogéneo que contiene partículas u otras heterogeneidades (macromoléculas, formaciones fluctuantes) con polarizabilidad α distinta de la del medio α_o, no ocurre una completa extinción de las ondas luminosas que se propagan en direcciones diferentes con respecto a la de propagación de la onda primaria, es decir, se revela una difracción de la luz en las heterogeneidades del medio. Precisamente en esto radica la esencia de la dispersión de la luz por partículas pequeñas (opalescencia) que da lugar, en particular, a la aparición del ***efecto Tyndall*** (más correctamente, efecto Faraday -Tyndall): el rayo de luz que pasa por el sistema disperso llega a ser visible.

2.-Dispersión por una única partícula, con luz incidente polarizada en un plano

El caso más simple es la dispersión de la luz cuando se observan las siguientes condiciones:

1. Las partículas dispersas son pequeñas e isométricas de modo que el tamaño máximo de la partícula es mucho menor que la longitud de onda de la luz incidente ($r < \lambda/10$). En este caso, la oscilación de las cargas en la partícula transcurre en una fase, de modo que el momento dipolar inducido μ_1 es proporcional ($\propto$) al volumen de la partícula V: $\mu_1 \propto \alpha_1 V$.
2. Las partículas no absorben luz (no son coloreadas).
3. Las partículas no son electroconductoras.
4. Las partículas son ópticamente isótropas, por eso el vector de polarización es paralelo al de intensidad eléctrica de la onda primaria.
5. La concentración de las partículas es pequeña: la distancia entre las partículas es grande en comparación con la longitud de onda de la luz incidente.
6. El volumen del sistema disperso a través del cual pasa la luz difusa es pequeño, y se puede no tomar en consideración la dispersión secundaria de la luz dispersada.

Cuando se observan estas condiciones, bajo la acción del vector variable de intensidad eléctrica de la onda luminosa polarizada incidente

$$E_o(t) = E_{o,a}\cos \omega t \qquad \text{(VI-1)}$$

con un valor de la amplitud $E_{o,a}$, aparece en la partícula de la fase dispersa **(Fig. VI-1)** un momento dipolar, en exceso en comparación con el medio de dispersión, que es igual a

$$\mu(t) = 4\pi\varepsilon_o E_o(t)(\alpha - \alpha_o) = 4\pi\varepsilon_o(\alpha - \alpha_o)VE_{o,a}\cos \omega t \qquad \text{(VI-2)}$$

donde ε_o es la constante de permitividad eléctrica.

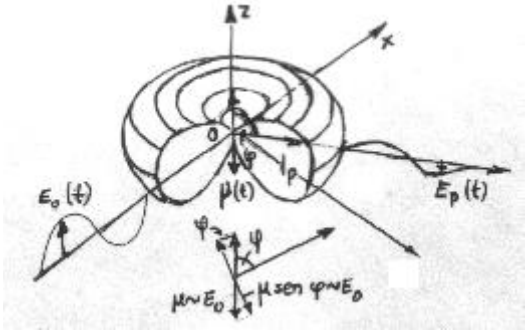


Figura VI-1.-Onda incidente E_o, dipolo oscilante $\mu(t)$, onda dispersada $E_d(t)$ y la distribución de la intensidad de la luz dispersada I_d.

Este dipolo oscilante no compensado es, precisamente, la fuente de la luz dispersada. (Cabe recordar que se denomina plano de polarización el plano en que tienen lugar las oscilaciones del vector de intensidad eléctrica de la onda luminosa; en el plano perpendicular a éste transcurren las oscilaciones del vector magnético)

De la electrodinámica se sabe que el dipolo oscilante irradia ondas electromagnéticas; esta irradiación posee simetría cilíndrica con respecto al eje del dipolo. Por este motivo la intensidad de la onda secundaria es determinada por el ángulo φ entre la dirección de su propagación y el eje del dipolo: el dipolo radiante se proyecta sobre el plano perpendicular a la dirección de propagación de la onda secundaria (véase la **Fig. VI-1**), de modo que su intensidad E_d es proporcional al seno del ángulo φ: $E_d \propto \text{sen } \varphi$. Al mismo tiempo la intensidad de la onda secundaria disminuye en forma inversamente proporcional a la distancia R desde su fuente (dipolo). Y, finalmente, el factor principal que determina las leyes generales de la dispersión de la luz: la intensidad de la onda luminosa secundaria E_p es proporcional a la aceleración de las cargas oscilantes, es decir, a la derivada segunda del momento dipolar con respecto al tiempo:

$$\frac{d^2\mu}{dt^2} \propto \frac{d^2 \cos \omega t}{dt^2} \propto \omega^2 \propto \frac{1}{\lambda^2}$$

En unidades SI:

$$E_d(R, \varphi) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_o} \cdot \frac{\text{sen } \varphi}{Rc^2} \cdot \frac{d^2\mu_1}{dt^2} \qquad \text{(VI-3)}$$

De este modo, para la amplitud de intensidad de la onda de difusión E_{da}, en el caso examinado del momento dipolar oscilante de la partícula no compensado, se puede escribir

$$E_{da}(R, \varphi) = \frac{\text{sen } \varphi \ (\alpha - \alpha_o)\omega^2 V E_{o,a}}{Rc^2} \qquad \text{(VI-4)}$$

La intensidad de la onda luminosa I, es decir, la energía transferida por la luz en la unidad de tiempo a través de la unidad de superficie perpendicular a la dirección de su propagación, es proporcional al cuadrado del valor de amplitud de la intensidad eléctrica de la onda: $I \propto E_a^2$. Por lo tanto, la relación entre las intensidades de la onda luminosa incidente I_o y la de dispersión I_d puede obtenerse elevando al cuadrado la expresión (VI-4). Esto da:

$$I_d(R, \varphi) = \frac{\text{sen}^2 \varphi \ (\alpha - \alpha_o)^2 \omega^4 V^2}{R^2 c^4} I_o = 16\pi^4 \frac{\text{sen}^2 \varphi \ (\alpha - \alpha_o)^2 V^2}{R^2 \lambda^4} I_o \qquad \text{(VI-5)}$$

De este modo, para la dispersión de Rayleigh la intensidad de la luz dispersada por la partícula es proporcional al cuadrado del volumen de la partícula e inversamente proporcional a la cuarta potencia de la longitud de onda de la luz incidente: $I_d \propto V^2/\lambda^4$. En este caso, a diferencia de los fenómenos de fluorescencia y luminiscencia, durante la dispersión de la luz (opalescencia) no tiene lugar una variación de la longitud de onda; tal dispersión se denomina "elástica". Esta es la razón de que durante la iluminación del sistema con luz monocromática el color de la opalescencia coincide con el de la luz incidente. Cuando el sistema se ilumina con luz blanca, la dispersión prevaleciente de las ondas cortas produce el color azul de la opalescencia. Así, por ejemplo, el color del cielo está relacionado con la dispersión de la luz en las heterogeneidades de la atmósfera.

3.-Dispersión por un conjunto de partículas diluidas

Si el número de partículas en una unidad de volumen del medio de dispersión es pequeño, la luz dispersada por diversas partículas no experimenta interferencia. En este caso las intensidades de las ondas luminosas dispersadas por todas las partículas se suman. Como resultado, la intensidad de la luz dispersada en una dirección dada es proporcional al número de partículas, y si se analiza la dispersión de la luz por una unidad de volumen del sistema disperso. (I_v), lo es a la concentración n:

$$I_v = 16\pi^4 \frac{\text{sen}^2\,\varphi\ (\alpha - \alpha_o)^2 V^2 n\, I_o}{R^2\lambda^4} \qquad \text{(VI-6)}$$

Esta relación establecida por primera vez por Rayleigh lleva el nombre de ***ley de Rayleigh.*** Haciendo uso de la ***relación de Lorenz - Lorentz***:

$$\frac{4\pi\alpha}{3} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

que enlaza la polarizabilidad con el índice de refracción n, la ley de Rayleigh se escribe en la siguiente forma:

$$I_v = 9\pi^2 \left[\frac{n^2 - n_o^2}{n^2 + 2n_o^2}\right]^2 . \frac{nV^2}{R^2\lambda^4} .\text{sen}^2\,\varphi\, I_o \qquad \text{(VI-6a)}$$

En este caso, con frecuencia, se utiliza la magnitud τ, que tiene dimensiones de longitud inversa, y se denomina ***turbidez*** del sistema:

$$\tau = 24\pi^3 \left[\frac{n^2 - n_o^2}{n^2 + 2n_o^2}\right]^2 . \frac{nV^2}{\lambda^4} \qquad \text{(VI-7)}$$

De este modo, la distribución en el espacio de la intensidad de la luz polarizada dispersada por el sistema disperso, puede definirse por la superficie de rotación de la función $\text{sen}^2\,\varphi$ alrededor del eje $\varphi = 0$, que forma una "rosquilla sin agujero central", véase la **Fig. VI-1)**. Las secciones de esta superficie dan las llamadas ***indicatrices de dispersión de la luz.*** Se examinan habitualmente dos secciones características: la realizada por el plano xz coincidente con el plano de polarización de la luz incidente, y por el plano, perpendicular a éste, xy (en el cual se realizan las oscilaciones del vector magnético de la onda luminosa primaria). En este caso la intensidad de la luz dispersa se considera como función del ángulo θ que se encuentra en los planos examinados entre las direcciones de propagación de las ondas primaria y dispersada. En el primer caso **(Fig. VI-2, a)**, para la indicatriz I en el plano de polarización, el ángulo θ está ligado al ángulo φ mediante la relación $\theta = 90^o - \varphi$; de acuerdo con ello y teniendo en cuenta (VI-7):

$$I_{\parallel} = \frac{3}{8\pi} . \frac{\tau}{R^2} I_o \cos^2\theta \qquad \text{(VI-9)}$$

Figura VI-2.- Indicatrices de dispersión de la luz en los planos de los ejes paralelo (a) y normal (b) del dipolo oscilante.

En el plano perpendicular al de polarización, el ángulo φ para todos los ángulos θ es igual a 90°, y la sección correspondiente $I_{\perp}$ de la superficie I_v tiene la forma de circunferencia (véase la **Fig. VI-2, b**):

$$I_{\perp} = \frac{3}{} . \frac{\tau}{} I_o$$

$8\pi \quad R^2$

El flujo luminoso total *R* dispersado por una unidad de volumen del sistema en todas las direcciones, o la energía dispersada por una unidad de volumen del sistema disperso por unidad de tiempo, se determina por integración de la relación (VI-6a) en una esfera:

$$R = \int_0^{\pi} I_v(\varphi) 2\pi R.\text{sen}\,\varphi\, R\, d\varphi$$

Esto da:

$$R = 24\pi^3 \left[\frac{n^2 - n_o^2}{n^2 + 2n_o^2} \right]^2 . \frac{nV^2}{\lambda^4} I_o = \tau I_o \qquad \text{(VI-7)}$$

La independencia de la magnitud *R* con respecto a la distancia R es un corolario de la ley de conservación de la energía de la onda luminosa que diverge desde la región de dispersión. Precisamente por esta causa, la intensidad de la luz dispersada es inversamente proporcional al cuadrado de la distancia desde la región de dispersión, y la intensidad E lo es con respecto a la primera potencia de la distancia R; véase la expresión (VI-3).

4.-Dispersión por una onda incidente no polarizada

Hasta el momento se ha analizado la dispersión de la luz para una onda incidente totalmente polarizada en el plano xz; en estas circunstancias también la luz dispersada resulta completamente polarizada, pero la disposición del plano de polarización en éste varía dependiendo de la dirección de propagación del rayo: el plano de polarización coincide con la dirección de propagación y es siempre perpendicular al plano horizontal xy. En la dispersión de luz no polarizada el cuadro es algo más complicado. En este caso, la luz incidente puede considerarse como constituida, en partes iguales, por luz polarizada en el plano horizontal xy con intensidad $I_o/2$, y por luz polarizada en el plano vertical, también con intensidad $I_o/2$), con la particularidad que estas dos componentes de la luz incidente se dispersan independientemente. Examínese por ejemplo el resultado de la dispersión en el plano xy (en cualquier otro plano el cuadro es análogo). La componente $I_o/2$ polarizada en el plano vertical xz genera en el plano xy, en todas las direcciones, una misma intensidad de luz dispersada igual a la mitad de la magnitud $I_\perp$ definida por la expresión (VI-9). Esta parte de la luz dispersada tiene polarización vertical; es conveniente para los fines ulteriores representar su intensidad I_v en forma de la suma:

$$I_v = \frac{I_\perp}{2}(\text{sen}^2\,\theta + \cos^2\,\theta)$$

La componente $I_o/2$ polarizada en el plano horizontal da en éste, de acuerdo con la expresión (VI-8), la intensidad de dispersión I_h, $= I_\parallel/2$, es decir, una intensidad proporcional a $\cos^2\,\theta$ con polarización en el plano horizontal xy. De este modo, para la dispersión de luz no polarizada, la intensidad total de la luz dispersada en una dada dirección es igual a la semisuma de las expresiones (VI-8) y (VI-9):

$$I_\Sigma = \frac{3\tau}{16\pi R^2} I_o(1 + \cos^2\,\theta) \qquad \text{(VI-11)}$$

A partir de las expresiones para I_v e I_h se desprende que, durante la dispersión de la luz, para todos los ángulos distintos a 0 y a 180º la componente $I_v > I_h$, o sea, la luz dispersa es parcial o totalmente polarizada; ésta puede considerarse también como constituida por luz no polarizada y polarizada con las intensidades I_n e I_p, respectivamente. La parte no polarizada de la luz dispersada se integra con respecto a la componente de menor magnitud, con polarización horizontal I_h, proporcional al $\cos^2\,\theta$ y con respecto a la fracción de la luz - igual a ésta - con polarización vertical; por consiguiente,

$$I_n = 2\frac{I_\parallel}{2} = I_\parallel = \frac{3\pi\tau}{8R^2} I_o \cos^2\theta \qquad \text{(VI-12)}$$

La fracción restante de la luz con polarización vertical proporcional al $\text{sen}^2\,\theta$ representa la intensidad de la parte totalmente polarizada de la luz dispersada I_p:

$$I_p = \frac{3}{16}\frac{\pi \tau I_o \text{sen}^2\theta}{R^2} \qquad \text{(VI-13)}$$

El grado de polarización de la luz dispersa varía desde cero (para el ángulo θ igual a 0 y a 180º) hasta la unidad (para el ángulo θ igual a 90º y 270º). En la **Fig. VI-3** todas estas magnitudes mencionadas con anterioridad, es decir, las intensidades de la luz con polarización vertical $I_v = I_\parallel/2$, de la luz con polarización horizontal $I_h = I_\perp/2$, las intensidades de la luz polarizada I_p y no polarizada I_n, así como la intensidad total I_Σ, son representadas en función del ángulo θ. La polarización de la luz es la segunda diferencia importante de la opalescencia con respecto a la luminiscencia, con la cual la luz, hablando en general, no es polarizada.

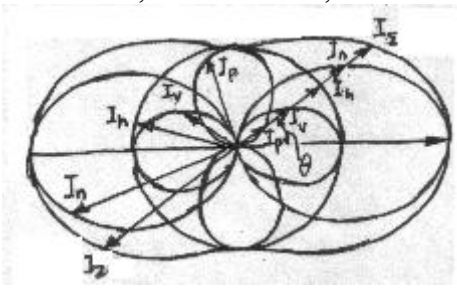


Figura VI-3.-Indicatrices de dispersión de la luz de Rayleigh: I_Σ: intensidad total de la luz dispersa, I_n e I_p: intensidades de la luz no polarizada y polarizada, respectivamente; I_v e I_h, intensidades de la luz con polarización vertical y horizontal, respectivamente.

La turbidez del sistema τ no incluye como característica la dependencia con respecto a la polarización de la luz; la expresión (VI-7) se refiere también a la dispersión de la luz no polarizada.

5.-Ley de Bourguer - Lambert - Beer

De la ley de conservación de la energía se infiere que durante la dispersión de la luz (en ausencia de absorción) tiene lugar una disminución de la intensidad del haz pasante en una magnitud igual a la intensidad total de la luz dispersada en todas las direcciones. En este caso, por el curso de la onda primaria (a lo largo de la coordenada x), la magnitud I_o debe considerarse ya como función variable I = I(x). Este enfoque permite escribir la ecuación que proporciona la relación entre la intensidad I del flujo luminoso pasante en el punto x y la disminución de su intensidad causada por la dispersión en el elemento de volumen de sección unitaria y espesor dx:

$$dI = - R dx = - \tau I dx$$

La integración de esta expresión da la **ley de Bourguer - Lambert - Beer**:

$$I = I_o \exp(-\tau x) \qquad \text{(VI-14)}$$

Aquí I_o es la intensidad del flujo luminoso en el punto x = 0 y la magnitud τ incluye como faetor la concentración de las partículas dispersantes. La turbidez del sistema τ, de este modo, representa una magnitud inversa a la distancia en la cual la intensidad de la onda luminosa pasante disminuye e veces; la magnitud τ se denomina ***coeficiente de absorción*** ("aparente").

La magnitud $A = \log (I_o/I) \approx 0{,}43\tau x$ se denomina ***extinción, absorbancia o densidad óptica*** del sistema.

De acuerdo con la expresión (VI-7), para la dispersión de la luz de Rayleigh, la turbidez del sistema es proporcional a la concentración y al cuadrado del volumen de las partículas de la fase dispersa e inversamente proporcional a la cuarta potencia de la longitud de onda. Puesto que durante la dispersión de Rayleigh la turbidez del sistema disminuye bruscamente con el aumento de la longitud de onda, resulta que cuando se utiliza luz incidente blanca, en la luz pasante aparece coloración roja. En la naturaleza este fenómeno se observa durante la salida y la puesta del sol cuando la luz, al pasar a través del gran espesor de la atmósfera, se enriquece con rayos rojos. La dispersión de estos rayos rojos por las nubes crea el cuadro típico del amanecer y el ocaso.

La turbidez crece también con el crecimiento de la diferencia entre los índices de refracción del material de la fase dispersa y del medio de dispersión. Para una pequeña diferencia de las magnitudes n y n_o ($\Delta n = n - n_o << n$) se puede escribir con aproximación

$$\left[\frac{n^2 - n_o^2}{n^2 + 2n_o^2}\right]^2 \approx \frac{4}{9}\left[\frac{\Delta n}{n_o}\right]^2 \qquad \text{(VI-15)}$$

Para una concentración en peso de la sustancia de la fase dispersa en el sistema disperso constante, Vn = constante, la turbidez del sistema es proporcional al volúmen de partículas de la fase dispersa y se acrecienta con el agrandamiento de las partículas, lo que tiene lugar durante su coagulación o la destilación isotérmica (véase el **capítulo IX**). Sin embargo, cuando las dimensiones de las partículas aumentan hasta magnitudes conmensurables con la longitud de onda de la luz incidente, la ecuación de Rayleigh deja de cumplirse.

6.-Propiedades ópticas de los sistemas dispersos al aumentar las dimensiones de las partículas y con la absorción de la luz por las mismas.

Las leyes generales de la dispersión de Rayleigh se observan para partículas de radio r menor que 0,l a 0,05λ; en este caso, todas las moléculas que constituyen la partícula se polarizan en fase, de modo que la partícula en el flujo luminoso puede considerarse como dipolo oscilante único. Para partículas con dimensiones conmensurables con la longitud de onda de la luz incidente, la fase de la polarización de las moléculas no coincide, y el momento dipolar μ que se crea no es proporcional al volumen de la partícula. Como resultado, la intensidad de la luz dispersa y la turbidez del sistema (para una fracción en volumen (concentración) constante de la sustancia de la fase dispersa) deja de crecer linealmente con el aumento del volumen de las partículas, y en la curva de dependencia de τ con r, cuando las dimensiones de las partículas son cerca de λ/3, aparece un máximo **(Fig. VI-4)**. En este caso, con respecto a la luz dispersada en direcciones próximas a la del flujo luminoso pasante (cuando son próximas las direcciones de propagación de las ondas primaria y secundaria), las oscilaciones de los dipolos moleculares resultan de fases más cercanas y se suman, mientras que para la luz dispersada en dirección contraria éstas pueden encontrarse en antifase, lo que conduce a la disminución brusca de la intensidad de la luz dispersada hacia atrás **(Fig. VI-5)**. Además, para partículas cuyas dimensiones se aproximan a la longitud de onda electromagnética, a los dipolos se superponen cuadripolos, y en las partículas más grandes se engendran multipolos de orden más alto **(Fig. VI-6)**. El análisis realizado pog Mie, Blumer, Hans y otros demostró que para partículas tan grandes la forma de las indicatrices de dispersión varía sustancialmente: en éstas aparecen extremos nítidamente manifiestos cuyo número es tanto mayor, cuanto mayores son las dimensiones de las partículas de la fase dispersa **(Fig. VI-7)**.

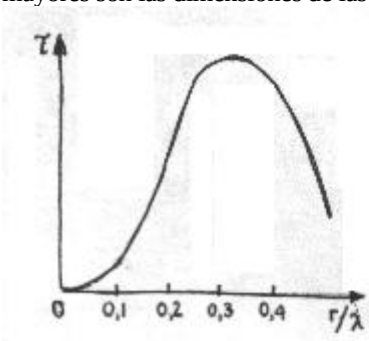


Figura VI-4.- Variación de la turbidez del sistema (τ) en función de la magnitud r/λ.

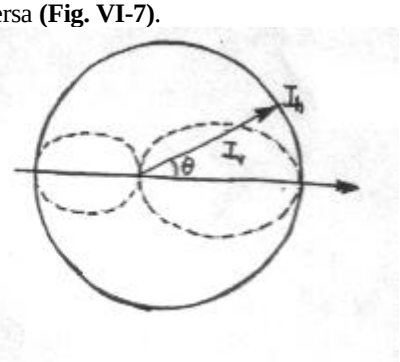


Figura VI-5.- Indicatrices de la dispersión de la luz para sistemas cuyas partículas son conmensurables con la longitud de onda de la luz incidente.

Este fenómeno vaticinado por la teoría de Mie se observó en soles sumamente monodispersos de azufre. El color de estos soles, iluminados con luz blanca, varía múltiples veces dependiendo del ángulo de observación, formando ***espectros de Tyndall*** de diferentes órdenes. Dependiendo de las dimensiones de las partículas (en los experimentos éstas variaban desde 0,20 hasta O,65 μm), se observó um número distinto de órdenes de espectros; al aumentar las dimensiones de las partículas se complica también el cuadro de polarización. Para los sistemas polidispersos, incluso con una diferencia pequeña en las dimensiones de las partículas (en por ciento) estos máximos debidos a las partículas de distinto tamaño se solapan, y la indicatriz de dispersión adquiere una forma más lisa.

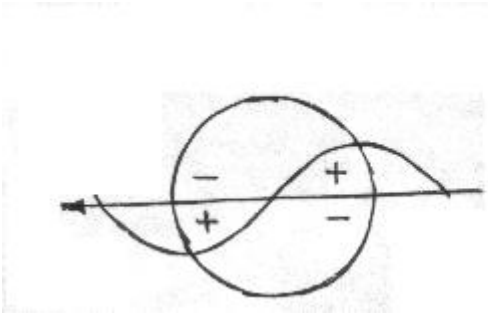


Figura VI-6.- Representación esquemática de la aparición de un cuadripolo.

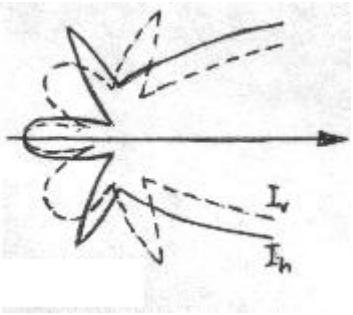


Figura VI-7.- Indicatrices de dispersión de la luz para los sistemas monodispersos con partículas grandes.

Para los sistemas polidispersos la dependencia de la dispersión de la luz con respecto a la longitud de onda se define, aproximadamente, por la ecuación

$$R \propto \lambda^{-x} \qquad \text{(VI-16)}$$

donde el exponente x depende del radio de las partículas r. El examen teórico y el estudio experimental de la dispersión de la luz demuestran que la forma de la función x(r) depende también de la relación de los índices de refracción de la sustancia de la fase dispersa y del medio de dispersión. A título de ejemplo, en la **Fig. VI-8** se dan curvas que describen la dependencia de x con r para una gran diferencia (véase la **Fig. VI-8, a)** y una pequeña (véase la **Fig. VI-8, b**) de los índices de refracción.

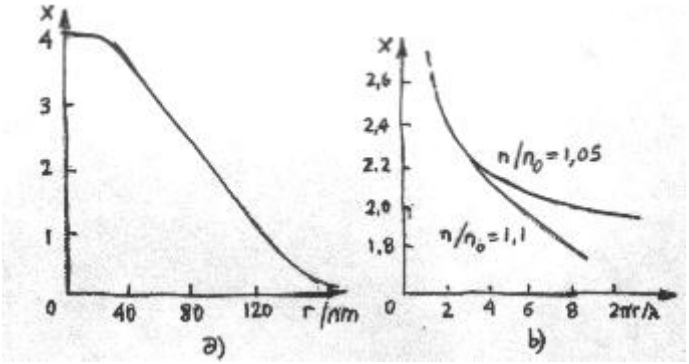


Figura VI-8.- Variación del exponente x en función del radio de las partículas r para una gran diferencia (a) y pequeña (b) de los índices de refracción.

Haciendo uso de estas dependencias como calibradoras es posible, por medio de las curvas $R(\lambda)$ determinadas experimentalmente, evaluar las dimensiones de las partículas. Sobre este principio se basa una serie de los métodos modernos de estudio de los sistemas dispersos y de disoluciones de compuestos macromoleculares (método de "espectro de turbidez", valoración espectroturbidimétrica).

La expresión del tipo (VI-16) también es aplicable a los sistemas monodispersos, sin embargo, se pueden encontrar dificultades relacionadas con el hecho de que al dispositivo de medida pueden caer los máximos de dispersión situados cerca de la dirección de observación.

7.-Partículas conductoras y partículas coloreadas

La teoría de Mie y de sus seguidores explica también el carácter de dispersión y de absorción de la luz por las partículas conductoras y por las partículas que absorben específicamente la luz por su coloración propia. En este caso, la disminución del flujo luminoso al pasar la luz a través del sistema disperso es condicionada por dos fenómenos: por la absorción "aparente", que hemos examinado antes, causada por la dispersión de la luz, y por la verdadera absorción de la luz por las partículas, acompañada de transformación de la energía de la onda luminosa en energía térmica. En estas circunstancias, para partículas conductoras, en las curvas que caracterizan la absorción de la luz en función de la longitud de onda aparecen máximos, cuya posición es determinada también por las dimensiones de las partículas.

De acuerdo con la teoría, las investigaciones experimentales de la absorción de la luz por soles de oro con distintas dimensiones de las partículas demuestran que con el aumento del grado de dispersión de los soles, el máximo de absorción se desplaza hacia el lado de las longitudes de onda menores. Así, por ejemplo,

para soles dé oro de dispersión relativamente gruesa, es característica una absorción verdadera bastante débil en la región anaranjada del espectro; en esta misma región ocurre también la dispersión de la luz. Esto da lugar a una coloración azul o violeta de tales soles en la luz transmitida y a un color pardo-rojizo de la opalescencia (a costa de cierta variación del color cuando la absorción de los rayos dispersos es parcial). A medida que aumenta el grado de dispersión del sol, la región de la verdadera absorción se desplaza hacia la parte amarilla de absorción de los iones $AuCl_4^-$. Esta es la razón de que con el aumento del grado dc dispersión estos soles cambian su coloración en la luz transmitida, tornándose rojos (las dimensiones de las partículas de cerca de 40 nm) y, a continuación, verdes y amarillos, para un grado de dispersión muy alto; para dichos soles es característico el color azul celeste de la opalescencia.

La posibilidad de obtener soles coloreados con los más diversos colores (que se intensifican a costa de la dispersión múltiple) se utiliza desde tiempos muy remotos para fabricar colorantes y vidrios coloreados (por ejemplo, los vidrios rubí no son sino soluciones coloidales de oro en vidrio con una concentración del oro de cerca de 10^{-4} %). De modo análogo pueden teñirse gemas y piedras preciosas naturales y artificiales.

8.-Anisotropía de polarizabilidad

Una serie de propiedades ópticas específicas se observa en los sistemas con partículas de fase dispersa que poseen anisotropía de polarizabilidad. En este caso, el eje del dipolo inducido por la onda primaria en la partícula no coincide con la dirección del vector de intensidad eléctrica de la onda luminosa incidente. Este hecho conduce a que durante la iluminación del sistema con luz polarizada los momentos dipolares creados en las partículas dispuestas caóticamente están dirigidos formando diferentes ángulos con la dirección inicial de la polarización, y en la onda luminosa secundaria aparecen componentes de la luz con polarización perpendicular, es decir, tiene lugar ***una despolarización parcial*** de la luz **(Fig. VI-9)**. Son posibles también otras causas de la despolarización parcial de la luz durante la dispersión, analizadas detalladamente por Krishnan.

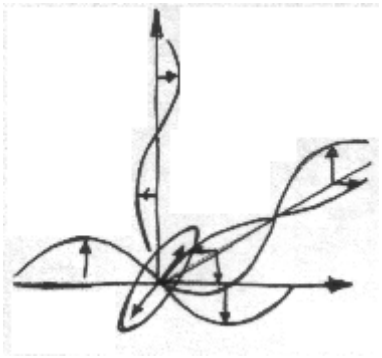


Figura VI-9.- Representación esquemática de la despolarización parcial de la luz.

9.-Birrefringencia

Una propiedad importante de los sistemas con partículas anisótropas y anisométricas es la posibilidad de coorientación de las partículas por acción de fuerzas exteriores. En este caso no sólo varían bruscamente las condiciones de la dispersión de la luz, sino también aparece ***birrefringencia***: para rayos con polarización mutuamente perpendicular, los valores de los índices de refracción resultan ser diferentes. La orientación de las partículas y la aparición de la birrefringencia pueden producirse por el impacto sobre el sistema disperso de un campo eléctrico ***(efecto Kerr)***, de un campo magnético **(*efecto Cotton - Mouton)***, y, para partículas anisométricas, como resultado de la fluencia del medio, (***efecto Maxwell***).

La birrefringencia puede aparecer tanto debido a la anisotropía óptica de las propias partículas de la fase dispersa, como en ausencia de esta anisotropía inicial, tan sólo a costa de una anisometría lo suficientemente manifiesta de las partículas coorientadas, a condición de que haya una diferencia entre los índices de refracción de las partículas de la fase dispersa (n) y del medio de dispersión (n_o). Estos dos componentes de la birrefringencia pueden ponerse al descubierto al variar el índice de refracción del medio de dispersión. La birrefringencia propia de las partículas no depende del índice de refracción del medio; se conserva también en un medio con el mismo índice de refracción que el de la partícula. Como señaló Wiener, para partículas ópticamente isótropas, pero anisométricas coorientadas en un flujo, el valor de la birrefringencia, caracterizado por la diferencia entre los índices de refracción $n_{\_} - n_\omega$ de los rayos extraordinario $n_{\_}$ y ordinario n_ω es proporcional, aproximadamente, al valor $(n^2 - n_o^2)^2$. En este caso, el coeficiente de proporcionalidad es positivo para las partículas en forma de bastón y negativo para las laminares. Para partículas que poseen tanto anisotropía óptica propia, como anisometría, estos efectos se suman (algebraicamente).

Con el fin de distinguir las dos componentes de la birrefringencia y, con ello, obtener ciertos datos acerca de la forma de las partículas, se mide la dependencia de la birrefringencia $n_{\_} - n_{\omega}$ con respecto al índice de refracción del medio. Al hacerlo, con cierto valor del índice de refracción del medio para partículas en forma de bastón se descubre una birrefringencia mínima (**Fig. VI-10)**, y para las planas, máxima. El valor de la birrefringencia en el punto del extremo es condicionado solamente por la anisotropía propia de las partículas.

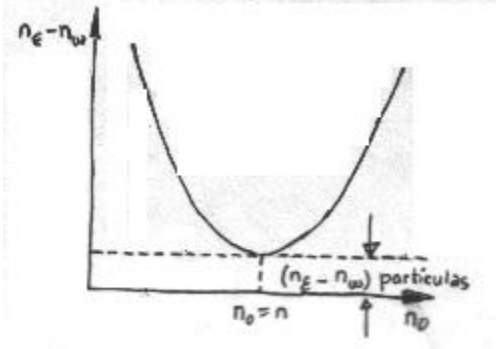


Figura VI-10.- La birrefringencia del sistema disperso en función del índice de refracción del medio.

La birrefringencia puede combinarse con el ***dicroísmo:*** la absorción selectiva de uno de los rayos refractados. En este caso, el sistema disperso con las partículas coorientadas puede servir como polarizador eficaz de la luz. Sobre esta propiedad se basa la acción de las películas polarizadoras (polaroides), por ejemplo, de aquellas que incluyen herapatita (yodosulfato de quinina).

10.-Dispersión de la luz por fluctuaciones de la concentración

De acuerdo con la ecuación de Rayleigh la dispersión de la luz en los sistemas homogéneos -líquidos puros y soluciones verdaderas (moleculares) debe ser muy pequeña a raíz de las pequeñas dimensiones de las partículas dispersantes. Sin embargo, en la realidad, también en estos sistemas puede observarse una dispersión notable vinculada con la existencia de fluctuaciones de la densidad y de la concentración, que sirven de centros dispersantes. Una dispersión particularmente fuerte se observa en los sistemas que se encuentran en un estado próximo al crítico (véase el capítulo VIII), cuando las dimensiones lineales de las fluctuaciones llegan a ser muy grandes y se acercan a la longitud de la onda de luz. El estudio de las leyes generales de dispersión de la luz en las fluctuaciones de densidad y de concentración permite obtener datos acerca de las interacciones moleculares en el sistema estudiado; al mismo tiempo, la dispersión en las fluctuaciones de concentración se debe tener en cuenta al utilizar los métodos basados en la dispersión de la luz para la investigación de los sistemas altamente dispersos y las soluciones de compuestos macromoleculares.

Siguiendo a Mandelshtam y Debye, se examinará la dispersión de la luz en las fluctuaciones de concentración. De acuerdo con la teoría general de las fluctuaciones de Einstein - von Smoluchowski (véase el capítulo V), el cuadrado medio de las fluctuaciones de la concentración $\langle \Delta c^2 \rangle$ en el volumen V está determinado por la derivada de la presión osmótica Π con respecto a la concentración:

$$\langle \Delta c^2 \rangle = \frac{ck_BT}{Vd\Pi/dc} \qquad \text{(VI-17)}$$

Considerando que la fluctuación del índice de refracción Δn es proporcional a la fluctuación de la concentración Δc:

$$\Delta n = \Delta c \frac{dn}{dc} \quad \text{con} \quad \frac{dn}{dc} = \text{constante}$$

se obtiene

$$\frac{\overline{\Delta n^2}}{n_o^2} = \frac{ck_BT}{Vd\Pi/dc} \left[\frac{dn}{dc}\right]^2 \frac{1}{n_o^2} \qquad \text{(VI-18)}$$

La unidad de volumen del sistema disperso puede dividirse mentalmente en n partes iguales cuyo volumen $V = 1/n$ satisface la condición $V^{1/3} << \lambda$. Supóngase que en cada uno de estos microvolúmenes tiene lugar la dispersión de la luz, es decir, se identifica, convencionalmente, cada microvolumen con una partícula de fase dispersa. En este caso, de acuerdo con las ecuaciones (VI-7), (VI-15) y (VI-18) se puede escribir:

$$\tau = \frac{32\pi^3 c k_B T}{3\lambda^4 n_o^2 \, d\Pi/dc} \left[\frac{dn}{dc}\right]^2 \qquad \text{(VI-19)}$$

Como quiera que λn_o no es sino la longitud de onda de la luz utilizada en el vacío λ_v, esta expresión puede representarse también en la siguiente forma:

$$\tau = \frac{32\pi^3 n_o^2 c k_B T}{3\lambda_v^4 \, d\Pi/dc} \left[\frac{dn}{dc}\right]^2 \qquad \text{(VI-19a)}$$

De este modo, en la expresión para la turbidez no entra la magnitud (convencional) del volumen de la fluctuación. Esta última puede considerarse como cierto valor medio; también se puede decir que las fluctuaciones en distintos volúmenes hacen igual aportación a la turbidez del sistema.

Si se aplica el desarrollo virial para la presión osmótica (el sistema no se supone ideal):

$$\frac{d\Pi}{dc} = \frac{RT}{M} + 2B_2 c + \ldots \qquad \text{(VI-20)}$$

donde M es la masa molecular de la sustancia disuelta; B_2 el segundo coeficiente virial, y la concentración c se expresa en kg/m^3. Teniendo en cuenta (VI-20), la relación (VI-19a) puede escribirse, en este aso, en la siguiente forma:

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{d\Pi}{dc}\cdot\frac{1}{RT} = \frac{1}{M} + 2B_2 c + \ldots \qquad \text{(VI-21)}$$

donde la magnitud H expresada en $m^2 kg^{-2}$ es igual a

$$H = \frac{32\pi^3 n_o^2}{3\lambda_v^4 N_A} \left[\frac{dn}{dc}\right]^2 \qquad \text{(VI-19a)}$$

Al estudiar experimentalmente la turbidez del sistema en función de la concentración y representar los datos obtenidos en forma de gráfico de dependencia de la magnitud Hc/τ con respecto a la concentración c, es posible determinar la masa molecular de la sustancia disuelta (o de las partículas coloidales) y el segundo coeficiente virial B_2. Este último caracteriza la interacción entre las moléculas disueltas (partículas); para partículas cargadas, por ejemplo, las micelas de las sustancias tensioactivas iónicas, la magnitud B_2 caracteriza la carga eficaz de la partícula.

11.-Partículas grandes y el gráfico de Zimm

La descripción más general de la dispersión de la luz basada en la teoría de Mie demuestra que para partículas de grandes dimensiones, a las cuales es inaplicable la ecuación de Rayleigh, es posible la determinación de la masa molecular y del segundo coeficiente virial, así como la obtención de datos acerca de la estructura de las moléculas (la conformación), con la condición de que simultáneamente con la dependencia con respecto a la concentración se observe la dependencia entre el ángulo y la intensidad de dispersión de la luz $I(\theta)$ para diferentes concentraciones. En este caso, los datos experimentales se describen aproximadamente (para concentraciones no muy grandes) por la relación:

$$\frac{3Hch}{16\pi I(\theta)/I_o} = \frac{1}{M} + \frac{2B_2 c}{RT} + k_\theta \, \mathrm{sen}^2(\theta/2)$$

donde h es una constante del instrumento, y la magnitud k_θ, como lo demuestra el análisis teórico, depende de las dimensiones de la macromolécula en la solución (de la distancia media cuadrática entre los extremos de las cadenas de la macromolécula). Para la determinación más exacta de las magnitudes M, B_2 y k_θ se recurre al método de "doble extrapolación" (diagrama de Zimm). Con este fin, los resultados experimentales se representan en la forma $3HchI_o/16\pi I(\theta)$ vs. $\mathrm{sen}^2(\theta/2) + Ac$, donde A es una constante arbitraria elegida de modo que su producto por la concentración utilizada máxima de la solución sea próximo a la unidad **(Fig. VI-11)**. Los puntos experimentales forman dos familias de rectas c = constante y θ = constante, con la particularidad de que la tangente de las rectas θ = const. da la magnitud B_2, y la tangente de las rectas c = constante, la magnitud k_θ. Por extrapolación se obtienen las rectas $\theta = 0$ y $c = 0$ cuyo punto de intersección con el eje de ordenadas da

la masa molecular M.

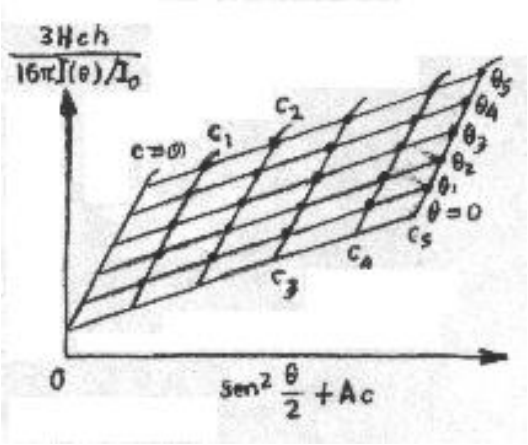


Figura VI-11.- Gráfico de Zimm.

12.-Nefelometría

La investigación de la dispersión de la luz es uno de los métodos más universales, eficaces y ampliamente utilizados de estudio de la estructura y de las propiedades de los sistemas dispersos y de las soluciones de sustancias macromoleculares. Para los sistemas a los cuales es aplicable la ecuación de Rayleigh, los métodos basados en la medición de la turbidez por la disminución de la intensidad de la luz que pasó ***(absorciometría, turbidimetría)*** y por la determinación de la intensidad de la luz dispersada bajo uno u otro ángulo ***(nefelometría)*** son por principio, completamente equivalentes. Se debe tener presente que, en este caso, raras veces, se realiza el cálculo directo por la ecuación de Rayleigh; con mayor frecuencia se recurre a la comparación de la turbidez o de la dispersión de la luz del sistema que se estudia con las propiedades de un sistema cuya concentración y las dimensiones de las partículas que contine son conocidas. Esta circunstancia da la posibilidad de determinar, a partir de la condición V^2n = constante, el volumen V de las partículas de la fase dispersa para una concentración conocida de la sustancia en el sistema disperso o, viceversa, la concentración de la sustancia para dimensiones conocidas de las partículas. Estos métodos son sumamente sensibles; así, por ejemplo, puede reconocerse una turbidez notable del sol de sulfuro de arsénico a la concentración de 10^{-3} %, y del sol de oro, incluso hasta la de 10^{-5} %. Para conseguir la exactitud requerida de mediciones por el método de nefelometría conviene utilizar sistemas lo suficientemente diluidos, en los cuales se puede prescindir de la dispersión secundaria de la luz. Además, los métodos nefelométricos se pueden emplear también para concentraciones muy bajas de la fase dispersa (en general, en un intervalo sumamente amplio de concentraciones), mientras que los métodos de absorciometría o de turbidimetría se aplican para concentraciones más altas de los sistemas. En las investigaciones nefelométricas de sistemas muy diluidos es necesaria una eliminación meticulosa de polvo del sistema disperso, así como la consideración de la dispersión de la luz en las fluctuaciones de densidad y de la concentración.

13.-Ultramicroscopía

A la par del estudio de la dispersión de la luz por un sistema disperso en su conjunto, se utilizan también métodos basados en el registro de la dispersión (difracción) de la luz en las partículas individuales. Este método -la ***ultramicroscopía***- tuvo gran importancia en el desarrollo de la química coloidal. Para observar la difracción de la luz por las partículas individuales se aplican sistemas ópticos con campo oscuro. A éstos pertenecen los ultramicroscopios, en los cuales un intenso flujo luminoso es enfocado lateralmente al sistema que se investiga, como asimismo los condensadores de fondo oscuro que se usan en los microscopios ordinarios para crear iluminación lateral. El registro de los puntos luminosos bien visibles sobre el fondo oscuro, que representan la luz dispersada (difractada) por partículas individuales, permite determinar la concentración de las partículas de la fase dispersa y observar las fluctuaciones de su concentración y el movimiento browniano. Tales experimentos llevados a cabo por Perrin, Svedberg y una serie de otros científicos, sirvieron de confirmación de la certeza de la teoría del movimiento browniano (véase el capítulo V), así como de la concepción cinético-molecular en su totalidad.

Actualmente, para la determinación de la concentración de las partículas de la fase dispersa, en lugar del ultramicroscopio ordinario se utiliza con frecuencia el ultramicroscopio de flujo diseñado por Deriaguin y Vláseriko. En él se determina el número de partículas por unidad de tiempo que pasan por el campo visual del microscopio durante el flujo del sistema disperso, lo que permite determinar con rapidez la concentración media

de las partículas en el sol. Los sistemas optoelectrónicos de registro de intensidades del flujo luminoso proveniente de partículas individuales dan la posibilidad de obtener, además, las curvas de distribución de las dimensiones de las partículas.

14.-Rayos X

A la par de los métodos ópticos para la investigación de los sistemas dispersos se utilizan también los métodos de rayos X, cuya diferencia con respecto a los ópticos consiste en la pequeña longitud de onda de la radiación Röntgen en comparación con las dimensiones de las partículas de la fase dispersa. Los métodos basados en los rayos X se usan, principalmente, para el estudio de la estructura interna de las partículas de la fase dispersa (carácter cristalino, empaquetamiento de las moléculas). También es posible la determinación de las dimensiones de las partículas basada en el análisis de la forma de las líneas de difracción en el röntgenograma: por difracción de los rayos X en los cristalillos se forman máximos de difracción ensanchados, por cuya anchura se puede apreciar el tamaño de las partículas (más exactamente, de las zonas de la red cristalina ideal). Las partículas amorfas no dan máximos de difracción; la evaluación de las dimensiones de tales partículas se puede llevar a cabo por medio del análisis de la dispersión difusa de los rayos X cerca del haz primario (dispersión de bajo ángulo). La teoría de este método de determinación de las dimensiones de las partículas amorfas presenta rasgos comunes con la teoría de la dispersión de la luz por las partículas grandes.

Capítulo VII

PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LOS SISTEMAS DISPERSOS

La existencia de partículas de la fase dispersa y de interfase muy desarrollada. en los sistemas dispersos genera propiedades eléctricas peculiares y en primer término ciertos fenómenos específicos, los llamados ***fenómenos electrocinéticos*** relacionados con las particularidades de distribución de la carga en las proximidades de la superficie de separación de las fases por la adsorción de electrólitos.

La especificidad de la adsorción de electrólitos está vinculada con el carácter de relativamente mayor alcance de las interacciones electrostáticas (coulombianas) de los iones en comparación con las de van der Waals de las moléculas. Este factor provoca un mayor "ensanchamiento" de las capas interfasiales formadas por los iones en comparación con las capas moleculares de adsorción, debido a lo cual la superficie de ruptura adquiere un espesor notable (a veces, macroscópico). Con este carácter difuso de las capas de adsorción iónica está relacionada precisamente la aparición de los fenómenos electrocinéticos.

Al mismo tiempo, el carácter difuso de la estructura de las capas de adsorción iónica desempeña un papel importante en la estabilidad de los sistemas dispersos (véanse los capítulos IX y X). Esta es la razón por la cual las investigaciones de los fenómenos electrocinéticos permiten por una parte el análisis de la estructura de las capas iónicas difusas, y crean, por otra parte, el fundamento para el examen de uno de los factores principales de estabilidad de los sistemas dispersos y la explicación de la influencia de los electrólitos sobre su estabilidad. El estudio de los fenómenos electrocinéticos reviste interés también de por sí, ya que dichos fenómenos constituyen la base de una serie de importantes campos de aplicación de los sistemas dispersos.

1.Ideas generales acerca de la naturaleza de la doble capa eléctrica y de los fenómenos electrocinéticos

2.-Fenómenos electrocinéticos

Las propiedades eléctricas específicas de los sistemas dispersos fueron descubiertas por primera vez por F. F. Reiss en 1808. Al investigar las leyes generales de la electrólisis, Reiss, con el fin de prevenir Ia interacción de los productos de la electrólisis, separó los espacios catódico y anódico en un tubo en U con un diafragma de arena triturada **(Fig. VII-1)**. Al pasar a través de este sistema corriente eléctrica, Reiss descubrió una transferencia del líquido del espacio anódico al catódico: este fenómeno recibió el nombre de ***electroósmosis***. La electroósmosis da lugar a una variación de los niveles de líquido en los vasos comunicantes, o sea, en las partes anódica y catódica del tubo en U. Este efecto, que lleva el nombre de ***ascenso electroosmótico,*** resulta muy fuerte: la aplicación de una tensión de 100 V puede provocar la aparición de una diferencia de niveles igual a 20 cm. De este modo, la electroósmosis y el ascenso electroosmótico están relacionados con el movimiento del líquido con respecto a una fase dispersa inmóvil: el diafragma poroso; en el caso del ascenso electroosmótico el equilibrio se alcanza cuando el movimiento del líquido es contrarrestado por el flujo hacia el lado opuesto causado por la diferencia de las presiones hidrostáticas en las dos partes del tubo en U.

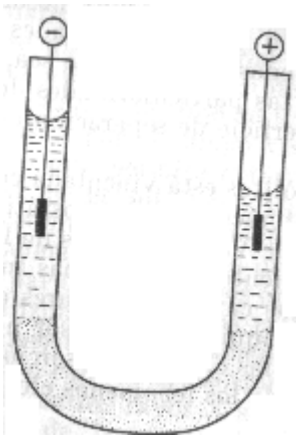


Figura VII-1.- Representación esquemática del experimento de Reiss.

En experimentos análogos Reiss descubrió un fenómeno opuesto a la electroósmosis: el movimiento

en el campo eléctrico de las partículas de la fase dispersa; este fenómeno recibió el nombre de ***electroforesis,*** y su diferencia con respecto a la electroósmosis consiste en que aquí no fue la arena de dispersión gruesa la que hace las veces de diafragma, sino arcilla altamente dispersa. Al sumergir en un pedazo de arcilla húmeda dos tubos de vidrio llenos de agua y provistos de electrodos, Reiss descubrió que después de haber aplicado a los electrodos una diferencia de potencial, a la par de ascenso del líquido junto al cátodo, en el espacio anódico aparece una suspensión de partículas que migran hacia el ánodo.

Más tarde fueron descubiertos fenómenos -inversos con respecto a los observados por Reiss- de aparición de un campo eléctrico como resultado del desplazamiento de la fase dispersa o del medio de dispersión por acción de fuerzas mecánicas exteriores. Este fenómeno, inverso con respecto a la electroósmosis, a saber, la aparición de una corriente eléctrica y de una diferencia de potencial al pasar el líquido a través del diafragma poroso, lo observó Quincke en 1859; y recibió el nombre ***de corriente de flujo y de potencial de flujo***. El fenómeno opuesto a la electroforesis, el de aparición de una corriente eléctrica y de una diferencia de potencial durante el movimiento de las partículas -su precipitación en el campo gravitatorio- fue descubierto en 1878 por Dorn y se denomina ***corriente de sedimentación y potencial de sedimentación***, o ***efecto Dorn***. Este grupo de efectos en los cuales se pone de manifiesto la relación mutua entre los procesos eléctricos y el desplazamiento relativo de la fase dispersa y del medio de dispersión lleva el nombre común de ***fenómenos electrocinéticos***.

Numerosas investigaciones han demostrado que los efectos electrocinéticos son muy sensibles a la presencia de electrólitos en el medio de dispersión: en la mayoría de los casos, los electrólitos, cuando su contenido es considerable, disminuyen la intensidad de dichos efectos (la velocidad de la electroforesis o de la electroósmosis, la magnitud de los potenciales y de las corrientes de flujo y de sedimentación) y, a veces, la introducción de electrólitos implica el cambio de la dirección del movimiento de las fases (del flujo de la corriente) o del signo de los potenciales que se producen (la llamada "recarga" de la superficie, es decir, el cambio del signo de su carga. Quincke fue el primero en conjeturar que la aparición de los fenómenos electrocinéticos está relacionada con la separación espacial de las cargas en las proximidades de la superficie de separación de las fases. Las ideas de Quincke fueron desarrolladas por Helmholtz, quien ofreció el primer modelo acerca de la separación espacial de las cargas cerca de la superficie, utilizándolo para la descripción cuantitativa de los fenómenos observados. Estas ideas, nacidas en el seno de la química coloidal, obtuvieron el sucesivo desarrollo en la electroquímica en relación con el análisis de la cinética de los procesos en los electrodos y de los fenómenos electrocapilares.

3.-El modelo de la doble capa de Helmholtz

Conforme al modelo elemental de Helmholtz, la separación espacial de las cargas cerca de la superficie puede considerarse como una ***doble capa eléctrica (iónica)*** que representa dos armaduras paralelas de un condensador cargado, separadas por una capa intermedia de medio de dispersión, que tiene cierto espesor medio (eficaz) δ. Una de las armaduras del condensador está formada por iones fijos en la propia superficie: por los ***iones que determinan el potencial***, y la otra, por los ***iones de signo contrario (contraiones)*** que se encuentran en el medio; en este caso, los iones del mismo signo que la superficie, los llamados ***coiones,*** se ven desalojados al volumen de la solución. Tal separación de las cargas lleva a la aparición de una diferencia de potencial $\Delta\varphi$ entre las fases en contacto y, en este modelo, a la caída lineal del potencial entre las armaduras del condensador **(fig. VII-2)**.

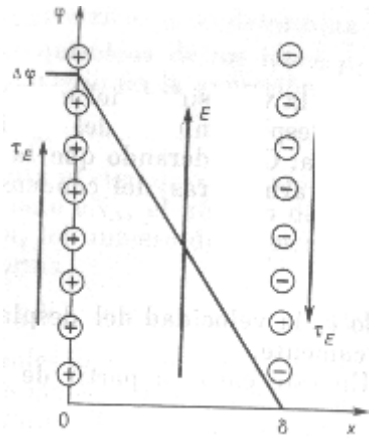


Figura VII-2.- Representación esquemática elemental de la doble capa de Helmholtz y la electroósmosis.

Precisamente la separación espacial de las cargas en la doble capa causa la aparición de los fenómenos electrocinéticos: el desplazamiento recíproco de las fases colindantes al superponer un campo eléctrico exterior (electroforesis y electroósmosis) o la transferencia de carga durante el desplazamiento mutuo

de las fases (potenciales y corrientes de flujo y de sedimentación). El siguiente análisis elemental, que corresponde al esquema de Helmholtz, indica la relación entre la velocidad de desplazamiento de las fases, por ejemplo, de la electroósmosis, y la intensidad E del campo eléctrico exterior dirigido a lo largo de la superficie.

Cabe recordar que la intensidad del campo es de igual valor absoluto y de signo opuesto al gradiente de potencial del campo exterior. Con el fin de distinguir los campos eléctricos exterior e interior (en la doble capa) el concepto de gradiente de potencial $d\varphi/dx$ en la exposición ulterior se referirá tan sólo al campo de la doble capa, mientras que tratándose del campo exterior se utilizará únicamente el término intensidad E o la diferencia de potencial $\Delta\Psi$.

La relación entre la densidad de la carga en las armaduras del condensador con una diferencia de potencial entre las armaduras $\Delta\varphi$ y constante dieléctrica del medio ε es igual a $Q/A = \varepsilon\varepsilon_o\Delta\varphi/\delta$.

El campo eléctrico exterior paralelo a las armaduras genera en relación con este condensador la tensión de cizallamiento τ_E (véase el capítulo XI), o sea, el par de fuerzas que actúa sobre una unidad de superficie de las armaduras del condensador a lo largo de su superficie (véase la **Fig. VII-2)**; sobre aquella armadura del condensador que lleva cationes actúa una fuerza orientada a lo largo del campo (paralelamente al vector de intensidad E), en adelante, se considerará esta fuerza como positiva; sobre la armadura aniónica actúa una fuerza de igual magnitud a la primera, pero dirigida en el sentido opuesto (fuerza negativa). La tensión de cizallamiento τ_E es igual a

$$\tau_E = \frac{\varepsilon\varepsilon_o\Delta\varphi\, E}{\delta} \qquad \text{(VII-1)}$$

La velocidad de este desplazamiento mutuo de las fases bajo la acción de esta tensión de cizallamiento es determinada por la igualdad de la magnitud $-\tau_E$ con la resistencia viscosa del medio τ_η expresada por la ecuación de Newton (véase el capítulo XI):

$$-\tau_E = \tau_\eta = \eta\frac{dv}{dx} \qquad \text{(VII-2)}$$

donde η es la viscosidad del medio de dispersión, y dv/dx, el gradiente de velocidad del desplazamiento del medio de dispersión con respecto a la superficie de la fase sólida. Considerando que la magnitud dv/dx es constante en todo el huelgo entre las armaduras del condensador de espesor δ, se puede escribir:

$$\frac{dv}{dx} = \frac{v_o}{\delta} \qquad \text{(VII-3)}$$

siendo v_o la velocidad del desplazamiento mutuo de las fases observada macroscópicamente.

En este caso, a partir de la condición $-\tau_E = \tau_\eta$, hallamos:

$$-\frac{\varepsilon\varepsilon_o\Delta\varphi E}{\delta} = \eta\frac{v_o}{\delta} \qquad \text{(VII-4)}$$

o bien

$$v_o = -\frac{\varepsilon\varepsilon_o\Delta\varphi E}{\eta} \qquad \text{(VII-4a)}$$

La relación obtenida lleva el nombre de ***ecuación de Helmholtz - von Smoluchowski***, y vincula la velocidad del desplazamiento relativo de las fases por acción de un campo exterior con cierta diferencia de potencial en la doble capa eléctrica $\Delta\varphi$. Para formar una idea acerca de la naturaleza de esta magnitud y de la influencia que ejerce sobre la misma el carácter de las fases se hará a un examen más completo de las condiciones de formación y de la estructura de las dobles capas eléctricas en los límites de separación de la fase dispersa y del medio de dispersión. Cabe señalar, sin embargo, que el esquema de principio, expuesto a continuación, referente a la estructura de la doble capa no puede describir plena y cuantitativamente todo el conjunto de los distintos procesos en la superficie de separación de las fases. Una serie de detalles importantes de la teoría de la estructura de las dobles capas eléctricas se examina pormenorizadamente en los cursos de electroquímica. Seguidamente se insertan los datos básicos que son necesarios para el análisis de los fenómenos electrocinéticos y de la estabilidad de los sistemas dispersos.

En adelante, consideraremos positivo el movimiento de la fase (o la corriente eléctrica) en la dirección de la acción externa eléctrica o mecánica, y negativo, el movimiento en el sentido opuesto. De este

modo, la electroósmosis junto a una pared cargada positivamente será de signo negativo, mientras que la electroforesis de una partícula cargada positivamente será positiva. A veces, en las publicaciones no se marca esta diferencia de signos en las ecuaciones que describen los fenómenos electrocinéticos, y todas las expresiones se anotan con signo positivo, con la particularidad de que, con mayor frecuencia, en lugar de la intensidad del campo exterior E se utiliza el gradiente de potencial igual a -E.

4.-Fundamentos de la teoría de la estructura de la doble capa eléctrica

La teoría moderna de la estructura de la doble capa eléctrica se desarrolló en los trabajos de Gouy, Ghapman, Stern, Frumkin, Graham y otros. Esta teoría se basa en el análisis de las interacciones electrostáticas de los iones en la doble capa eléctrica junto con las interacciones moleculares y el movimiento térmico de los iones.

Como se sabe de la electroquímica, el equilibrio en un sistema en que las fases en contacto poseen diferentes potenciales eléctricos φ, es determinado por la igualdad de los potenciales electroquímicos de los iones $<\mu_i>$, relacionados con sus potenciales químicos μ_i por medio de la expresión

$$<\mu_i> = \mu_i + z_i e \varphi N_A \qquad \text{(VII-5)}$$

donde z_i es la valencia del ión (teniendo en cuenta el signo); e, la carga del electrón; N_A, el número de Avogadro, y el producto $eN_A = F$, la constante de Faraday. Para una concentración pequeña de los iones n_i (= número de iones/m^3) la condición de equilibrio puede escribirse en la forma

$$<\mu_i> = \mu_{io} + RT \ln n_i + z_i e \varphi N_A = \text{constante} \qquad \text{(VII-6)}$$

Esta notación refleja tres factores principales que determinan el comportamiento de los iones en el sistema: su interacción molecular con el medio ambiente (μ_{io}), la participación en el movimiento térmico ($RT \ln n_i$) y la interacción con el campo eléctrico ($z_i e \varphi N_A$). Hablando en general, la relación (VII-6) debe cumplirse para todos los iones presentes en el sistema. Sin embargo, a veces (para grandes valores de μ_{io}) algunos iones prácticamente faltan en una de las fases o en ambas fases en contacto; en el último caso éstos están presentes tan sólo en la interfase (disociación superficial característica para las sustancias inorgánicas de estructura compleja, por ejemplo, para los minerales de silicatos y de silicatos de aluminio). Además, es posible una polarización de la superficie tal que para uno de los iones, debido a las dificultades cinéticas, el equilibrio electroquímico no se establece; en este caso, la diferencia de potencial entre las fases se puede cambiar sin cambiar su composición, aplicando una diferencia exterior de potencial.

En ausencia de polarización de la superficie, la variación de la diferencia de potencial entre las fases siempre está relacionada con un cambio de la composición de las mismas; la diferenciación de la relación (VII-6) lleva en este caso a la ecuación de Nernst:

$$-d\varphi = \frac{k_B T}{z_i e} d \ln n_i \qquad \text{(VII-7)}$$

Cabe señalar que la diferencia de potencial entre las fases (φ) que figura aquí no puede determinarse directamente por vía experimental, pero sus variaciones se miden con relativa sencillez.

Cerca de la interfase, la magnitud de μ_{io} para diferentes iones varía desde valores correspondientes al volumen de una fase hasta valores característicos para el volumen de la otra fase. Esto conduce a una redistribución de los iones entre los volúmenes de las fases y la superficie, de modo que la dependencia de φ con x adquiere un carácter más complicado en comparación con el modelo de Helmholtz. Por lo común se examina la magnitud del ***potencial φ_o de la superficie de la fase sólida con respecto al medio de dispersión***; en el caso más simple (si en la fase sólida no hay concentración preferente de iones de un mismo signo junto a la superficie) esta magnitud es igual a la diferencia de potencial entre las fases φ. El valor absoluto de la magnitud φ_o tampoco puede determinarse experimentalmente. Al igual que en el volumen de las fases, el comportamiento de los iones cerca de la interfase es condicionado por tres factores que determinan la estructura de la doble capa: por las fuerzas intermoleculares (es decir, por las interacciones de adsorción específicas de los iones con la interfase), por las interacciones electrostáticas de los iones con la superficie cargada y de unos con otros, así como por el movimiento térmico de los iones.

5.-La estructura de la doble capa

Debido al pequeño radio de acción de las fuerzas de adsorción, es posible, hasta cierto grado

convencionalmente, destacar en la doble capa eléctrica dos partes principales (**Fig. VII-3)**: una parte "densa", más cercana a la superficie (***capa de Stern - Helmholtz***) en la que las fuerzas de adsorción son importantes, y otra parte "difusa", más alejada (***capa de Gouy - Chapman***) en la que éstas se pueden despreciar. La tarea primordial de la teoría de la estructura de la doble capa eléctrica es la descripción cuantitativa de la distribución de la concentración de los iones n_i presentes en el sistema y del potencial eléctrico φ en cualquier punto del volumen de la solución en función de la distancia hasta la superficie (x).

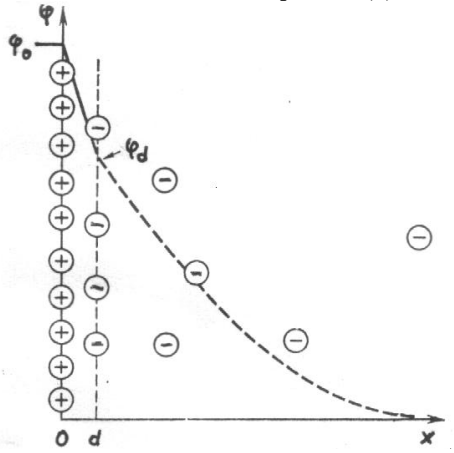


Figura VII-3.-Representación esquemática de la estructura de la doble capa eléctrica.

Examinemos a continuación las condiciones de formación y la estructura de las partes principales de la doble capa eléctrica. Las causas de aparición de la doble capa eléctrica pueden ser distintas:

1. La transición de algún ión de una fase a la otra, al establecerse el equilibrio electroquímico: por ejemplo, cuando sumergimos una placa de plata en una solución de $AgNO_3$ con una concentración lo suficientemente pequeña de los iones Ag^+, en la superficie del metal se genera una carga negativa por transferencia de iones Ag^+ desde el metal hacia la solución.
2. La ionización de las moléculas de sustancia de la fase sólida, por ejemplo, la disociación de los grupos hidroxilo superficiales de los silicatos en un medio acuoso.
3. La "terminación de la construcción" de la superficie de la fase sólida por los iones presentes en el medio de dispersión, como sucede en el ejemplo clásico de formación por los iones I^- (en una solución de KI) o por los iones Ag^+ (en una solución de $AgNO_3$) de una capa de iones determinadores del potencial en la superficie de cristales de AgI; la fuerza motriz de esta terminación de la construcción es la interacción química específica de los iones en la red.
4. La polarización de la superficie con la ayuda de una fuente de corriente externa (por ejemplo, la carga de la superficie del mercurio en soluciones de electrólitos).

6.-La capa de Stern-Graham

De acuerdo con el esquema de Stern - Graham, la parte densa de la doble capa eléctrica (capa de Stern - Helmholtz) adjunta a la superficie cargada por los iones determinadores del potencial puede componerse, a su vez, de las partes interior y exterior. La parte interior dispuesta en inmediata proximidad a la superficie cargada está formada por iones parcial o totalmente deshidratados que se adsorben de modo específico en la superficie; el plano de su acercamiento máximo a la superficie está alejado de la superficie a la distancia $x = d_1$ (plano interior de Helmholtz). La parte exterior la constituyen iones hidratados que no manifiestan una adsorción específica tan enérgica; el plano de su máxima aproximación a la superficie está situado a la distancia $x = d_2 > d_1$ (éste es el plano exterior de Helmholtz). Los iones de adsorción específica que entran en la composición de la parte interior de la capa de Stern - Helmholtz pueden tener tanto signo opuesto **(Fig. VII-3)**, como igual al de los iones determinadores del potencial **(Fig. VII-4)**. Esta circunstancia depende de la relación entre la energía de la interacción electrostática de los iones con superficie cargada $z_i e\varphi_{d1}$, (donde φ_{d1} es el potencial en el límite de la parte interior de la capa de Stern - Helmholtz) y la energía de su interacción molecular específica con la superficie ϕ_i.

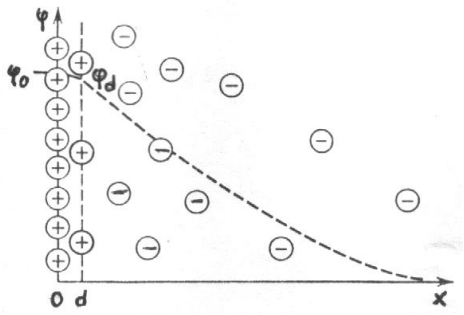


Figura VII-4.- Representación esquemática de la estructura de la doble capa eléctrica al producirse adsorción específica de coiones.

7.-Tratamiento cuantitativo de la capa de Stern

Al discutir las leyes generales de la aparición de dobles capas eléctricas en los procesos químico-coloidales en los sistemas dispersos, en la mayoría de los casos es posible limitarse al examen de la capa de Stern-Helmholtz como un todo único (capa de espesor d). Sin embargo, la división de la capa densa en dos partes puede ser muy importante en el análisis de los fenómenos electroquímicos.

Siguienido a Stern, para la determinación de la carga de la capa densa es posible hacer uso del esquema de la adsorción monomolecular de Langmuir examinado en el capítulo. II. En este caso, el trabajo de transferencia del i-ésimo ión a partir del volumen de la solución a la parte densa de la doble capa W_i (x = d) debe incluir tanto la magnitud $-\phi_i = -(\mu_o - \mu_o^{(s)})/N_A$ que refleja sólo la interacción de adsorción del ión con la superficie (véase el capítulo II), como el trabajo en contra de las fuerzas de la interacción electrostática del ión con la superficie cargada $z_i e\varphi_d$, donde φ_d es el potencial de la capa densa. Esta es la razón por la cual en la expresión (II-27) la magnitud $(\mu_o - \mu_o^{(s)})/N_A$ debe sustituirse por $\phi_i - z_i e\varphi_d$, y la dependencia entre la adsorción del i-ésimo ión Γ_i y su concentración en volumen n_{io} puede describirse mediante la relación

$$\Gamma_i = \Gamma_{máx} \left[1 + \frac{\Gamma_{máx}}{2dn_{io}} \exp\left(- \frac{\phi_i - z_i e\varphi_d}{k_B T} \right) \right]^{-1} \qquad \text{(VII-8)}$$

donde 2d es el espesor de la capa de adsorción, y la adsorción límite $\Gamma_{máx}$ se determina por el número de centros de adsorción por unidad de superficie. Debido a la fuerte repulsión mutua de los iones, por regla general, no se alcanzan altos valores de adsorción conmensurables con $\Gamma_{máx}$ y, por lo tanto, se puede utilizar la relación aproximada que corresponde a la zona lineal inicial de la isoterma de adsorción de Langmuir:

$$\Gamma_i \approx 2dn_{io} \exp\left(- \frac{\phi_i - z_i e\varphi_d}{k_B T} \right) \qquad \text{(VII-8a)}$$

Entonces, el número total de cargas por unidad de superficie (densidad superficial de las cargas) en la capa de Stern - Helmholtz ρ_d es igual a

$$\rho_d = \sum_i \Gamma_i z_i e = 2de \sum_i z_i n_{io} \exp\left(- \frac{\phi_i - z_i e\varphi_d}{k_B T} \right) \qquad \text{(VII-9)}$$

A partir de esta última expresión se advierte que también en ausencia de adsorción específica (ϕ_i = 0), la carga de la capa densa no es nula, sino que en este caso la capa está formada por contraiones que son retenidos cerca de la superficie únicamente por fuerzas electrostáticas.

Al aplicar el teorema de Gauss- Ostrogradski

$$q = E.ds$$

para hallar la densidad ρ_s de la carga de la superficie (plano x = 0), y suponer que en la capa densa (de x = 0 a x = d) tiene lugar una variación lineal del potencial, se puede escribir:

$$\rho_s = -\varepsilon_d\varepsilon_o (d\varphi/dx)_{x=0} = \varepsilon_d\varepsilon_o \frac{(\varphi_o - \varphi_d)}{d} \qquad \text{(VII-10)}$$

donde ε_d es la constante dieléctrica en la capa de Stern-Helmholtz, que puede ser mucho menor que la del

medio. La magnitud $C_d = \rho_s/(\varphi_o - \varphi_d) = \varepsilon_d\varepsilon_o/d$ es la capacidad integral de la capa de Stern-Helmholtz que corresponde a la del condensador plano formado por la superficie cargada y por los iones de la capa densa. De la condición de neutralidad eléctrica de la doble capa en su conjunto se infiere que:

$$\rho_s + \rho_d + \rho_\delta = 0 \qquad \text{(VII-11)}$$

donde ρ_δ es la carga de la parte difusa de la doble capa por unidad de superficie.

En la investigación de los sistemas dispersos reviste dificultades considerables, y no siempre puede realizarse, la determinación de los potenciales de adsorción ϕ_i de los distintos iones; tampoco es posible medir directamente, por vía experimental, la magnitud φ_d. Este hecho restringe considerablemente la aplicabilidad de los cálculos cuantitativos mediante la teoría de Stern - Graham en la química coloidal. Al mismo tiempo son muy importantes también los conceptos cualitativos de esta teoría. Estos permiten, en particular, explicar algunos casos de recarga (cambio de signo) de la superficie al introducir electrólitos; estos fenómenos se ponen al descubierto durante la medición de una magnitud próxima al potencial de la capa densa φ_d: el potencial electrocinético ζ (potencial zeta).

8.-La capa difusa de Gouy-Chapman

Se analizará ahora la variación del potencial φ en la parte difusa de la doble capa eléctrica (tomando el potencial en el volumen del medio de dispersión igual a cero). La descripción teórica de esta parte de la doble capa eléctrica pertenece a Gouy y Chapman, que confrontaron la energía de la interacción electrostática de los iones con la energía de su movimiento térmico.

Una de las suposiciones hechas por Guoy y Chapman consiste en que la distribución de la concentración de los iones en la doble capa eléctrica obedece a la ecuación de Boltzmann:

$$n_i = n_{io} \exp (- W_i/k_BT) \qquad \text{(VII-12)}$$

En otras palabras, la solución de iones se considera como ideal. Otra suposición hecha por Gouy y Chapman es que la magnitud W_i en la parte difusa de la capa reviste un carácter puramente electrostático, es decir, es igual al trabajo en contra de las fuerzas de interacción electrostática necesario para la transferencia de la carga z_ie desde las zonas de la solución infinitamente alejadas de la superficie hacia el punto dado (x,y,z):

$$W_i = z_ie\varphi\ (x,y,z) \qquad \text{(VII-13)}$$

Por consiguiente, la concentración del i-ésimo ión puede definirse por la expresión

$$n_i = n_{io} \exp \left[- \frac{z_ie\varphi\ (x,y,z)}{k_BT} \right] \qquad \text{(VII-14)}$$

En la zona de la parte difusa de la doble capa la concentración de los contraiones es incrementada (los signos de z_i y φ son opuestos) y a medida que se aleja de la superficie disminuye hasta el valor de volumen. Por el contrario, la concentración de los coiones (z_i y φ tienen el mismo signo) resulta disminuida y aumenta a medida que se aleja de la superficie (**Figura VII-5)**.

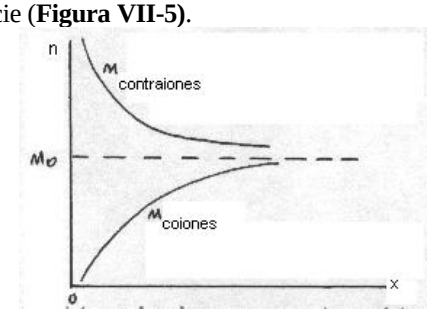


Figura VII-5.- Variación de la concentración de contraiones y coiones en las proximidades de una superficie cargada.

Este enriquecimiento de la parte difusa de la doble capa en contraiones y su empobrecimiento en coiones implica la aparición de una densidad en volumen de carga en exceso que se puede determinar sumando las expresiones (VII-14) para todos los tipos de iones presentes en el medio de dispersión: $\rho_V = \Sigma n_iz_ie$. La relación entre la densidad de carga en volumen ρ_V y la distribución del potencial es descrito mediante la

ecuación de Poisson:

$$\varepsilon_o \text{ div } (\varepsilon \text{ grad } \varphi) = \varepsilon\varepsilon_o \nabla^2\varphi = - \rho_V = - \sum_i n_i z_i e \qquad \text{(VII-15)}$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

donde ∇^2 es el operador de Laplace, y ε, la constante dieléctrica, que se considera constante. Al sustituir en la ecuación de Poisson la expresión para n_i (VII-14), se obtiene la **ecuación de Poisson - Boltzmann**, la ecuación fundamental de la teoría de la parte difusa de la doble capa eléctrica:

$$\nabla^2 = - \frac{1}{\varepsilon\varepsilon_o} \sum_i z_i e n_{io} \exp (- W_i/k_B T) \qquad \text{(VII-16)}$$

Para una doble capa y una superficie plana, la ecuación de Poisson - Boltzmann puede ponerse en la forma

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = - \frac{1}{\varepsilon\varepsilon_o} \sum_i z_i e n_{io} \exp (- z_i e \varphi (x)/k_B T) \qquad \text{(VII-16a)}$$

Generalmente se analiza el caso más simple de electrolito simétrico ($z_+ = - z_- = z$; $n_o^{(+)} = n_o^{(-)} = n_o$); en estas condiciones se tiene:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = - \frac{zen_o}{\varepsilon\varepsilon_o} \{\exp (- ze\varphi (x)/k_B T) - \exp (ze\varphi (x)/k_B T) \} \qquad \text{(VII-16b)}$$

Valiéndose de funciones hiperbólicas se puede simplificar la notación:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = - \frac{\rho_V(x)}{\varepsilon\varepsilon_o} = \frac{2zen_o}{\varepsilon\varepsilon_o} \text{sh } (ze\varphi (x)/k_B T) \qquad \text{(VII-16c)}$$

(Recuérdense las principales funciones hiperbólicas: el seno sh (y) = $(e^y - e^{-y})/2$; el coseno ch (y) = $(e^y + e^{-y})/2$; la tangente th (y) = sh (y)/ch (y) = $(e^y - e^{-y})/(e^y + e^{-y}) = (e^{2y} - 1)/(e^{2y} + 1)$. Para $y << 1$, sh (y) ≈ th (y) ≈ y; ch (y) ≈ $1 + y^2/2$. Para $y >> 1$, th (y) ≈ 1.)

La ecuación diferencial de segundo orden que se ha obtenido debe resolverse para las siguientes condiciones de borde:

1. Para el límite de la capa difusa con la capa densa de Stern - Helmholtz:

$$x = d,\ \varphi = \varphi_d,\ (d\varphi/dx)_{x=d} = - \frac{1}{\varepsilon\varepsilon_o} (\rho_s + \rho_d) = \frac{\rho_\delta}{\varepsilon\varepsilon_o} \qquad \text{(VII-17)}$$

donde ρ_δ es la carga de la capa difusa por unidad de superficie:

$$\rho_\delta = \int_d^\infty \rho_V(x) dx \qquad \text{(VII-18)}$$

2. Para el volumen de la solución:

$x \to \infty$; $\varphi \to 0$ y $d\varphi/dx \to 0$

La primera integración da

$$\frac{d\varphi}{dx} = - \left(\frac{8k_B T n_o}{\varepsilon\varepsilon_o}\right)^{1/2} \text{sh } [ze\varphi (x)/2k_B T] \qquad \text{(VII-19)}$$

En esta expresión se ha dejado el signo negativo, puesto que los signos para $\varphi(x)$ y $d\varphi/dx$ deben ser

opuestos (véase la **Fig. VII-4)**. Debe mencionarse la siguiente consecuencia importante: la rapidez con la cual disminuye el potencial φ a medida que se aleja de la superficie es tanto mayor cuanto más alta es la concentración del electrolito n_o.

Esta primera integral de la ecuación de Poisson - Boltzmann, al sustituir en ésta la condición (VII-17), da la expresión para la carga de la capa difusa por unidad de superficie:

$$\rho_\delta = \varepsilon\varepsilon_o(d\varphi/dx)_{x=d} = -\sqrt{8\varepsilon\varepsilon_o k_B T n_o}\ \mathrm{sh}\ [\,ze\varphi_d/2k_BT] \qquad \text{(VII-20)}$$

El signo negativo subraya que para un potencial positivo de la superficie x = d (límite de la capa densa), los contraiones en la capa difusa tienen carga negativa.

9.-Segunda integración de la ecuación de Poisson-Boltzmann

La segunda integración de la ecuación de Poisson - Boltzmann conduce a la variable:

$$\frac{1}{\kappa} = \delta = \sqrt{\varepsilon\varepsilon_o k_B T/2z^2e^2n_o} \qquad \text{(VII-21)}$$

Esta magnitud, llamada ***espesor (eficaz) de la atmósfera iónica o distancia de Debye***, fue introducida en la teoría de los electrólitos fuertes de Debye - Hückel (la cual, vale la pena señalar, fue desarrollada más tarde que la teoría de Gouy - Chapman).

En adelante, para simplificar las expresiones, se puede dejar de hacer diferencia entre los potenciales φ_o y φ_d, escribiendo la expresión (VII-20) en forma aproximada:

$$\rho_\delta = -\sqrt{8\varepsilon\varepsilon_o k_B T n_o}\ \mathrm{sh}\ (ze\varphi_o/2k_BT) \qquad \text{(VII-22)}$$

Hablando estrictamente, tal sustitución sólo es aplicable para una débil capacidad de adsorción de los iones y para soluciones muy diluidas, cuando debido al gran espesor de la parte difusa de la doble capa δ el potencial a la distancia $d << \delta$ desde la superficie se diferencia únicamente en pequeño grado del potencial φ_o; precisamente este caso interesará en el futuro (véanse los capítulos IX y X). La sustitución de φ_d por φ_o, al simplificar considerablemente las expresiones, no puede implicar equivocaciones sustanciales por cuanto, en el caso de necesidad, siempre es posible regresar, sin dificultad alguna, a expresiones del tipo de (VII-20).

Para el análisis de los fenómenos químico-coloidales es de especial importancia el comportamiento de la función φ en función de x a distancias lo suficientemente grandes de la superficie, donde la magnitud φ sea pequeña en comparación con 4kT/ze. Para pequeños valores del argumento, la tangente hiperbólica es aproximadamente igual a su argumento. Por consiguiente, cuando $ze\varphi\,(x)/4k_BT << 1$, $\varphi\,(x)$ puede representarse en la siguiente forma:

$$\varphi\,(x) \approx \frac{4k_BT}{ze}\ \mathrm{th}\,[ze\varphi_o/4k_BT]\ \exp\,(-\kappa x) \qquad \text{(VII-23)}$$

10.-Caso de una superficie débilmente cargada

En el caso de una superficie débilmente cargada, cuando también la magnitud φ_o es pequeña en comparación con $4k_BT/ze$, la expresión (VII-23) se simplifica todavía más, tomando la siguiente forma:

$$\varphi\,(x) \approx \varphi_o \exp(-\kappa x) \qquad \text{(VII-23a)}$$

o sea, el potencial en la capa difusa es proporcional al de la superficie y disminuye exponencialmente en función de la distancia desde la superficie.

En esta situación, también el seno hiperbólico en la ecuación (VII-22) puede sustituirse por el argumento $ze\varphi_o/2k_BT$. Entonces se obtiene para la densidad de la carga de la capa difusa

$$\rho_\delta = -\sqrt{8\varepsilon\varepsilon_o k_B T n_o}\ \frac{ze\varphi_o}{2k_BT} = -\varepsilon\varepsilon_o\left(\frac{2z^2e^2n_o}{\varepsilon\varepsilon_o k_BT}\right)^{1/2}\varphi_o = -\varepsilon\varepsilon_o\frac{\varphi_o}{\delta} \qquad \text{(VII-24)}$$

Esta expresión corresponde a la dependencia de la densidad de la carga con respecto al potencial para un condensador ordinario con armaduras planas y con una capacidad por unidad de área igual a $C_s = \varepsilon\varepsilon_o/\delta$

= $\varepsilon\varepsilon_o\kappa$. La magnitud $\delta = 1/\kappa$ caracteriza la distancia entre las armaduras de este condensador plano eléctricamente equivalente a la parte difusa de la doble capa; ésta es la razón, precisamente, de que lleve el nombre de espesor eficaz de la parte difusa de la doble capa.

La magnitud κ, recíproca del espesor de la atmósfera iónica, de acuerdo con las ecuaciones (VII-23 y 23a) caracteriza la brusquedad de la caída del potencial a medida que se aleja de la superficie: cuanto más alta es la concentración del electrolito en el sistema y, respectivamente, mayor el valor de κ, tanto más brusca es la caída del potencial al alejarse de la superficie de separación de las fases (**Fig. VII-6**).

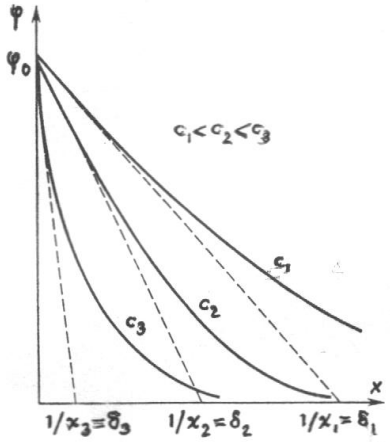


Figura VII-6.- Influencia de la concentración de los electrólitos en la caída de potencial en la doble capa eléctrica.

Para un electrolito uni-univalente el cálculo verificado por la ecuación (VII-21) conduce a valores del espesor de la atmósfera iónica iguales, aproximadamente, a $\delta \approx 3x10^{-10}\, c^{-1/2}$ m (si la concentración $c = n_o/N_A$ es expresada en kmol/m^3 = mol/L). Para una solución unimolar esto da 0,3 nm (3.10^{-10} m); para una 10^{-2} molar, 3 nm, en tanto que para una solución con concentración de 10^{-7} mol/L, es cerca de 1 micrón.

11.-Caso de una superficie fuertemente cargada

Para una superficie fuertemente cargada, cuando $\varphi_o >> 4k_BT/ze$, se tiene th $(ze\varphi_o/4k_BT) \approx 1$, por consiguiente

$$\varphi(x) \approx \frac{4k_BT}{ze} \exp(-\kappa x) \qquad \text{(VII-23b)}$$

12.-Análisis de las ecuaciones

La comparación entre las expresiones (VII-23a y 23b) demuestra que a grandes distancias de la superficie siempre tiene lugar una caída exponencial en función de la distancia. Sin embargo, en una superficie débilmente cargada $\varphi(x) \propto \varphi_o$, mientras que el potencial de una superficie fuertemente cargada no influye en la distribución del potencial en las partes de la capa difusa alejadas de la superficie. Esta última circunstancia está relacionada con la fuerte interacción de los contraiones con dicha superficie; los contraiones que se encuentran cerca de la superficie fuertemente cargada apantallan considerablemente su carga. De este modo, la distribución del potencial lejos de una pared fuertemente cargada depende del espesor de la atmósfera iónica δ y de la magnitud $\varphi_T = 4k_BT/ze$, la cual determina la capacidad del movimiento térmico en la doble capa eléctrica (caracterizado por la magnitud k_BT) de oponerse a la tendencia de los iones a ser atraídos electrostáticamente a la superficie (que es determinada por la magnitud ze). Esta aproximación de sencillo y claro sentido físico, que se utiliza frecuentemente en la química coloidal, da la posibilidad de no internarse en los detalles de la estructura de la parte densa de la capa difusa cuando se describe la atmósfera difusa de los contraiones. A temperatura ambiente, para un electrolito uni-univalente $\varphi_T \approx 100$ mV.

Si $\varphi < \varphi_T$, la agitación térmica predomina sobre la atracción electrostática.

13.-Análisis general de la dependencia del potencial con la distancia

En la **Fig. VII-7a**, se ilustra cómo varía la dependencia de φ con x con el aumento del potencial φ_o. Las curvas 1 y 2 corresponden a pequeños potenciales de la superficie; las curvas 4 y 5, a grandes, y la curva 3,

a valores intermedios de los potenciales; la línea de trazos corresponde al potencial igual a φ_T. En coordenadas semilogarítmicas **(Fig. VII-7b)** se puede advertir de forma evidente la variación del carácter de la caída del potencial al alejarse de la superficie, a medida que aumenta la carga de la superficie. Para pequeños potenciales de la superficie (las rectas 1 y 2) las dependencias de ln φ con x representan líneas rectas paralelas, con tangente igual a -φ. Para grandes valores de φ_o las curvas (4 y 5), a pequeñas distancias, caen de modo más abrupto, mientras que lejos de la superficie éstas tienden a una recta común paralela a las rectas para los φ_o pequeños. La continuación de esta recta límite hasta el eje de ordenadas da el valor de ln φ_T.

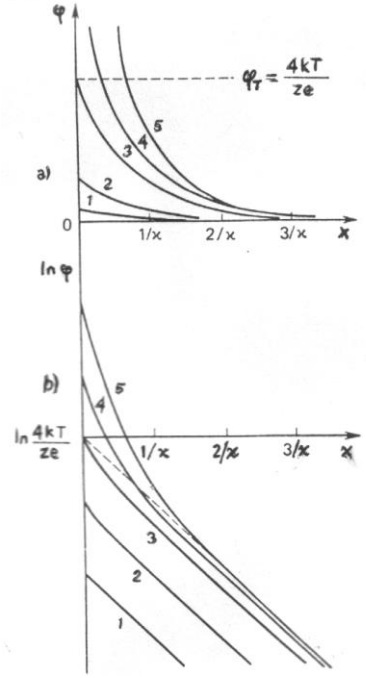


Figura VII-7.- Variación del potencial φ (a) y de su logaritmo (b) en función de la distancia a la superficie para diferentes valores del potencial φ_o.

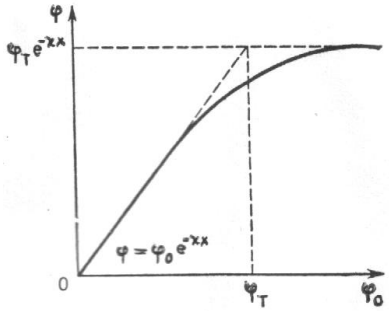


Figura VII-8. Variación del potencial φ en función del potencial φ_o a una distancia fija x> 1/κ.

En la **Fig. VII-8** se muestra la dependencia entre el potencial a cierta distancia constante, x > δ = 1/κ y el potencial de la superficie φ_o. Las asíntotas inicial y final corresponden a las ecuaciones aproximadas (VII-23a y b). Como se advierte en la figura, estas dos aproximaciones describen bastante bien las propiedades de las partes alejadas de la capa difusa (en el punto de intersección de las asíntotas, para $\varphi_o = \varphi_T$, el valor verdadero del potencial es en un 20 % más bajo que el aproximado). Así, pues, para grandes alejamientos desde la superficie, el potencial de un dado punto fijo x, con pequeños valores del potencial de la superficie φ_o, es proporcional a éste, y con valores grandes, no depende de φ_o (o, en el caso general, de φ_d en lugar de φ_o).

En resumen, se puede decir que la estructura de la parte difusa de la doble capa es determinada por la relación entre la energía potencial de atracción de los contraiones a la superficie cargada y la energía cinética de su movimiento térmico que es caracterizada por la magnitud adimensional $ze\varphi_o/4k_BT$ (o bien, $ze\varphi_d/4k_BT$). Cuando la energía potencial de atracción de los iones hacia la superficie es pequeña ($ze\varphi_o/4k_BT < 1$) tiene lugar una caída exponencial del potencial a medida que aumenta la distancia desde la superficie, con la particularidad de que el potencial en cualquier punto de la parte difusa de la doble capa es proporcional al de la propia superficie. Por el contrario, si la energía potencial de atracción de los iones a la superficie supera la energía cinética de su movimiento térmico ($ze\varphi_o/4k_BT > 1$) entonces la compensación fundamental de la carga superficial se produce inmediatamente junto a la superficie: los contraiones situados en la proximidad de la

superficie apantallan fuertemente su carga. En este caso, lejos de la superficie, al aumentar la distancia también se produce una caída exponencial del potencial, pero los valores de los potenciales dejan de ser dependientes del potencial de la propia superficie.

14.-Capas iónicas curvadas

El análisis que se acaba de efectuar se refiere a una doble capa plana en el límite de separación de las fases; tratándose de sistemas dispersos, este análisis es aplicable cuando el tamaño de las partículas de la fase dispersa supera notablemente el espesor de la atmósfera iónica y las dobles capas pueden considerarse planas. Si esta condición no se cumple, la ecuación de Poisson - Boltzmann debe escribirse en su forma completa:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{d^2\varphi}{dy^2} + \frac{d^2\varphi}{dz^2} = -\frac{\rho_V}{\varepsilon\varepsilon_o} = \frac{2zen_o}{\varepsilon\varepsilon_o} \operatorname{sh}\left[ze\varphi(x,y,z)/k_BT\right] \qquad \text{(VII-25)}$$

Esta ecuación no se resuelve exactamente ni siquiera en los casos elementales de partículas esféricas y cilíndricas y requiere la utilización de funciones especiales; los resultados de la integración numérica de este sistema, para diversas geometrías del sistema, están tabulados actualmente en un amplio intervalo de potenciales de la superficie y de espesores de las atmósferas iónicas.

Debye y Hückel llevaron a cabo la resolución aproximada de la ecuación de Poisson - Boltzmann para partículas esféricas de radio r, débilmente cargadas, cuando $ze\varphi_o/k_BT < 1$ y $\operatorname{sh}(ze\varphi_o/k_BT) \approx ze\varphi_o/k_BT$. Para este caso, la ecuación de Poisson - Boltzmann toma la siguiente forma:

$$\frac{1}{R^2}\frac{d}{dR}\left[R^2(d\varphi/dR)\right] = -\kappa^2\varphi\,(R) \qquad \text{(VII-25a)}$$

donde R es la distancia desde el centro de la partícula en coordenadas esféricas. Como resolución de esta ecuación aparece la expresión

$$\varphi\,(R) = \frac{\varphi_o r}{R}\exp\left[-\kappa(R - r)\right] \qquad \text{(VII-26)}$$

Esta relación refleja tanto la disminución "ordinaria" del potencial al alejarse de una esfera cargada (el factor r/R), como la caída más rápida del potencial vinculada con la existencia de la capa difusa (el factor exponencial). Como consecuencia, la caída del potencial al alejarse de la superficie de una partícula cargada y rodeada de la capa difusa se produce más rápidamente que cerca de la de una partícula cargada en un medio dieléctrico y más rápidamente que cerca de una superficie plana con capa difusa. Se puede decir que el "mayor desarrollo" alrededor de una partícula cargada lo tienen las zonas alejadas con pequeños valores del potencial, mientras que las zonas con potenciales altos ocupan un volumen pequeño directamente junto a la superficie de la partícula. Como lo demuestra la comparación con los resultados de los cálculos numéricos, para partículas fuertemente cargadas, lejos de su superficie puede utilizarse una expresión del tipo:

$$\varphi\,(R) = \frac{4k_BT}{ze}\frac{r}{R}\exp\left[-\kappa(R - r)\right] \qquad \text{(VII-26a)}$$

En adelante (en particular, al analizar la estabilidad de los sistemas dispersos), para mayor sencillez, el examen se limitará al caso de dobles capas eléctricas planas.

15.-Fundamentos de la teoría de los fenómenos electrocinéticos

16.-La relación de reciprocidad de Onsaguer

Como se ha demostrado en el comienzo del presente capítulo, la separación espacial de las cargas en la doble capa eléctrica es la causa de la aparición de los fenómenos electrocinéticos. Los iones determinadores del potencial y los contraiones, al encontrarse en dos fases en contacto, pueden desplazarse unos con respecto a los otros durante el desplazamiento recíproco de las fases, generando la aparición de corriente eléctrica o, por el contrario, pueden provocar el desplazamiento mutuo de las fases durante la superposición del un campo eléctrico exterior. De este modo, el fundamento de los fenómenos electrocinéticos lo constituye un conjunto de los procesos eléctricos e hidrodinámicos (mecánicos) correlacionados. Esta es la

razón de que los fenómenos electrocinéticos pueden servir como ejemplo característico y como objeto importante de aplicación de la relación básica de la termodinámica de los procesos irreversibles, la ***relación de reciprocidad de Onsager***, que, en este caso, interviene como fundamento metodológico para el examen de todo el conjunto de los diversos fenómenos electrocinéticos.

De acuerdo con este enfoque se deben considerar los ***fenómenos "directos"*** y ***"cruzados"*** de aparición de los flujos de masa, de electricidad, etc., bajo la acción de diferentes fuerzas. Si existen dos tipos de fuerzas F_1 y F_2 que actúan sobre el sistema y, respectivamente, dos tipos de flujos j_1 y j_2 en este sistema, entonces se puede escribir

$$\begin{cases} j_1 = \alpha_{11}F_1 + \alpha_{12}F_2 \\ j_2 = \alpha_{21}F_1 + \alpha_{22}F_2 \end{cases} \qquad \text{(VII-27)}$$

donde las magnitudes α_{ij} llevan el nombre de ***coeficientes fenomenológicos***. El coeficiente α_{11} describe la producción del flujo de tipo 1 por acción de las fuerzas de la misma naturaleza; α_{12}, del flujo de tipo 1 por acción de las fuerzas de tipo 2; α_{21}, la aparición del flujo de tipo 2 por acción de las fuerzas 1, y, α_{22}, del flujo de tipo 2 por acción de las fuerzas de la misma naturaleza 2. De acuerdo con la ***relación de Onsager***, debido al carácter microrreversible de los procesos elementales en el sistema, ***los coeficientes fenomenológicos "cruzados" α_{12} y α_{21} son iguales.*** Esta circunstancia permite reducir sustancialmente la descripción de los fenómenos cruzados: si se ha obtenido la relación teórica para uno de éstos (se ha hallado la magnitud α_{12}), entonces, simultáneamente, se hace conocido también el segundo coeficiente fenomenológico (α_{21}). En este caso es importante que se observe la condición de la plena identidad de los sistemas analizados (incluyendo su geometría). Al mismo tiempo, la anotación de la expresión para los flujos generales en forma de (VII-27) da la posibilidad de analizar también los ***fenómenos "derivados"***. Así, por ejemplo, de la condición $j_1 = 0$ deriva la relación entre la fuerza aplícada al sistema (digamos, F_1) y una fuerza de una naturaleza distinta que se genera en el sistema en condiciones de equilibrio dinámico: $F_2 = -(\alpha_{l1}/\alpha_{21})F_1$.

Si por ejemplo F_1 es el gradiente de presión tomado con signo inverso, o sea, $-dP/dx$, y F_2, la intensidad del campo eléctrico exterior, entonces se entienden j_1 y j_2 como el flujo de masa y la corriente eléctrica, respectivamente. En lo que sigue, se referirán estas magnitudes a un área unidad. El coeficiente α_{11} caracteriza la filtración del líquido a través de la fase dispersa, y α_{12}, la velocidad de la transferencia electroosmótica del líquido a través del diafragma o el flujo de partículas de la fase dispersa en la electroforesis. E1 coeficiente α_{21} igual al coeficiente α_{12} define la densidad de la corriente de flujo o de la corriente eléctrica transmitida por las partículas durante su movimiento en el campo de fuerzas externas (si en este último caso la fuerza F_1 es la fuerza de gravedad mg, entonces se trata de la corriente de sedimentación). Finalmente, el coeficiente α_{22} es igual a la conductividad eléctrica específica del sistema. La condición $j_2 = 0$ corresponde a la aparición del potencial de flujo para un dado valor del gradiente de presión, y la condición $j_1 = 0$, a una altura determinada de ascenso electroosmótico del líquido para un dado gradiente de potencial.

Desde luego, con esto no se limita el carácter común de distintos fenómenos electrocinéticos: también la electroforesis y la electroósmosis tienen mucho en común. En efecto, la base de estos dos fenómenos la forma el desplazamiento mutuo de las fases sólida y líquida bajo la acción de un campo exterior. Es de suponer que en condiciones similares la velocidad de este desplazamiento será una misma en ambos procesos, distinguiéndose, como se ha señalado con anterioridad, tan sólo por la dirección.

17.-Carácter de los desplazamientos recíprocos de las fases-Potencial zeta.

Habitualmente, partiendo de consideraciones metodológicas, la exposición de la teoría de los fenómenos electrocinéticos comienza por el análisis de la velocidad del desplazamiento mutuo de las fases bajo la acción del campo eléctrico exterior; más tarde, sobre esta base, pueden examinarse también todos los demás fenómenos electrocinéticos. En este caso, se deben tener en cuenta las peculiaridades geométricas del sistema en particular, la relación de los tamaños de las partículas de la fase dispersa, las distancias entre las mismas y los espesores de la atmósfera iónica; además, la existencia de las partículas de la fase dispersa puede ejercer influencia en el carácter de disposición de las líneas de fuerza del campo eléctrico exterior en el sistema disperso.

Para partículas que no conducen electricidad, en el caso de que sus dimensiones son mucho mayores que el espesor de la parte difusa de la doble capa, el campo exterior contornea la superficie de las partículas de modo que resulta paralelo a la superficie en su mayor porción **(Fig. VII-9)**. Esto se realiza en los procesos de electroforesis de partículas relativamente grandes y en los de electroósmosis en diafragmas hechos de materiales

que no conducen electricidad, cuando las líneas de fuerza del campo exterior siguen los canales capilares del diafragma **(Fig. VII-10)**.

Precisamente a este caso elemental se refiere la descripción de los fenómenos electrocinéticos sobre la base del modelo de Helmholtz expuesta en el comienzo del presente capítulo.

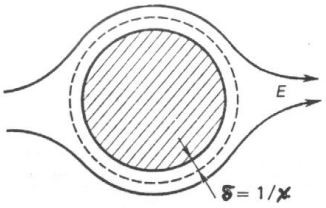


Figura VII-9.-Contorneo de las partículas no conductoras por las líneas de fuerza del campo exterior.

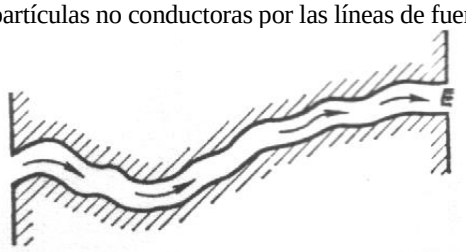


Figura VII-10.-Disposición de las líneas de fuerza del campo exterior en diafragmas porosos.

Partiendo del análisis de la estructura de la doble capa eléctrica expuesto en el párrafo anterior, es posible examinar más plenamente el carácter de los desplazamientos recíprocos de las fases en la doble capa bajo la acción de un campo exterior paralelo a la superficie; en este caso, la fase sólida se considera inmóvil. En la **Fig. VII-11** se muestra la distribución del potencial $\varphi(x)$ y las velocidades de desplazamiento $v(x)$ de las capas de líquido con respecto a la superficie del sólido en el modelo de Helmholtz (las rectas 1 y 1'); la curva 2 corresponde al carácter verdadero de distribución del potencial en la doble capa. Es preciso esclarecer el problema de en qué medida la diferencia en la distribución del potencial debe repercutir en la distribución de las velocidades de movimiento del líquido y, en resumen, en la velocidad de desplazamiento v_o que se observa experimentalmente (v_o es el límite al cual tiende la función $v(x)$ para $x \to \infty$). En estas circunstancias hay que prestar atención a dos particularidades; en el comportamiento de la disolución junto a la superficie sólida: en primer término, al grado de difusión de la capa con exceso de concentración de contraiones; en segundo término, a los cambios posibles de las propiedades de la fase líquida junto a la superficie sólida, cambios relacionados con la acción de las fuerzas de adhesión.

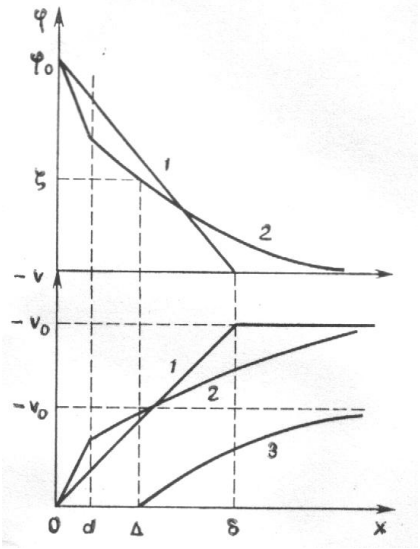


Figura VII-11.-Distribución del potencial φ y de la velocidad de desplazamiento v en el modelo elemental de Helmholtz (curvas 1 y 1') y en el modelo de la capa difusa (curvas 2 y 2'), y la influencia de la estructura del agua en la capa inmediata a la superficie sobre la velocidad de desplazamiento v_o (curva 3).

Es de esperar que el grado de difusión, es decir, un mayor "ensanchamiento" de la capa de contraiones en comparación con el modelo de Helmholtz, varíe solamente el carácter de distribución de las velocidades de desplazamiento de algunas capas de líquido en la proximidad directa a la superficie de la fase

sólida. En este caso, la velocidad de desplazamiento de las fases una con respecto a la otra v_o, observada en el experimento, la cual, al igual que en el modelo de Helmholtz, es determinada por la magnitud φ_o, no cambiará apreciablemente (la curva 2' tiende al mismo límite que la 1'). Lo evidencia, en particular, el hecho de que el único parámetro que determina las características geométricas de la doble capa en el modelo de Helmholtz - la distancia entre las armaduras del condensador δ - no entra en la expresión definitiva. (Si algún parámetro utilizado durante la deducción no entra en la relación final, esto normalmente significa que la propiedad del sistema reflejada por este parámetro no influye en el fenómeno examinado). Puede utilizarse el espesor de la atmósfera iónica $\boldsymbol{\delta} = 1/\kappa$ como valor de sentido físico más próximo de la distancia δ.

La variación de las propiedades del medio de dispersión cerca de la superficie del sólido tiene una importancia más sustancial. Así, por ejemplo, la formación junto a la superficie de una capa "estructurada", fija o poco movible, de un medio de dispersión con cierto espesor Δ, como resultado de la acción de las fuerzas de adhesión, es equivalente a que en el movimiento con respecto a la superficie se involucra no toda la doble capa, sino tan sólo cierta parte suya **(Fig. VII-11, curva 3**); como consecuencia, la diferencia de potencial $\Delta\varphi$ que entra en la fórmula de Helmholtz - von Smoluchowski (VII-4a)

$$v_o = \frac{\varepsilon\varepsilon_o\Delta\varphi E}{\eta}$$

no es igual al potencial termodinámico φ_o y es determinada por otra magnitud, ζ, que por regla general, es menor y lleva el nombre de ***potencial electrocinético o potencial ζ (potencial zeta)***:

$$v_o = -\frac{\varepsilon\varepsilon_o\zeta E}{\eta} \quad ; \quad \zeta = \varphi_\Delta \qquad \text{(VII-28)}$$

De este modo, el potencial electrocinético (potencial zeta) puede considerarse como potencial de cierto plano llamado ***límite de deslizamiento*** que se encuentra dentro de los márgenes de la parte difusa de la doble capa. El límite de deslizamiento separa la parte inmóvil de la fase líquida, relacionada con la superficie sólida, de la parte en que se efectúa el desplazamiento. En este caso, la curva que describe la variación de la velocidad de desplazamiento de las capas de líquido a medida que se aleja de la superficie v(x) coincide con el eje de abscisas hasta el límite de deslizamiento, y para $x > \Delta$ repite la forma de la dependencia del potencial con la distancia (véase la **Fig. VII-11**).

Cabe recordar que con el aumento de la concentración del electrolito ocurre una especie de "compresión" de la atmósfera difusa de los contraiones; en estas circunstancias, porciones cada vez mayores de la caída del potencial corresponden a la capa fija (poco movible) del medio de dispersión $x \leq \Delta$, y, consecuentemente, ocurre una disminución del potencial ζ.

Un problema importante que hasta la fecha sigue sin resolver es el establecimiento de una relación cuantitativa entre el potencial termodinámico φ_o (o el potencial de la parte densa de la doble capa φ_d,) y el potencial electrocinético ζ (potencial zeta). Dependiendo del espesor de la capa de alta viscosidad Δ cerca de la superficie del sólido, el potencial electrocinético ζ puede aproximarse al valor del potencial de la capa de adsorción de los contraiones φ_d o ser menor que éste. En algunos casos (por ejemplo, para el cuarzo), la diferencia entre el potencial electrocinético y el termodinámico puede estar relacionada con la hidratación ("hinchamiento") de la superficie del cuerpo sólido y la formación de una capa parecida a un gel, de difícil deformación, a la cual corresponde una parte de la caída del potencial. La diferencia entre los potenciales φ_d y ζ puede también estar vinculada con la microrrugosidad de la superficie del sólido: con la existencia en ésta de peldaños de crecimiento, afloramientos de dislocaciones y de otros defectos (véase el capítulo IV).

De este modo, actualmente, existen teorías que describen la relación entre los potenciales φ_d y φ_o, pero no hay una teoría semejante para los potenciales ζ y φ_d. Al mismo tiempo, a diferencia de las magnitudes φ_o y φ_d cuyos valores absolutos no se pueden medir experimentalmente, el potencial electrocinético es una magnitud susceptible de medirse de modo directo y puede servir (a la par del espesor de la atmósfera iónica) como importante característica del grado de desarrollo de la parte difusa de la doble capa. A continuación, sobre la base de la ecuación de Helmholtz - von Smoluchowski, se examinan los distintos tipos de fenómenos electrocinéticos, prestando en este caso atención a aquellas precisiones que es necesario introducir para tomar en consideración las particularidades geométricas de los sistemas reales.

18.-Propiedades eléctricas de los sistemas dispersos libres

La introducción de una fase dispersa en un medio de dispersión provoca la variación de sus propiedades eléctricas: la conductividad eléctrica y la constante dieléctrica, así como implica la aparición de nuevos efectos, los electrocinéticos, a saber, la electroforesis y, para los sistemas relativamente gruesos que

precipitan en el campo gravitatorio (o en un campo centrífugo), las corrientes y de los potenciales de sedimentación. Se analizarán estos efectos en los sistemas dispersos.

19.-Electroforesis

La electroforesis, o sea, el movimiento de las partículas de la fase dispersa por acción del campo eléctrico exterior, transcurre en la mayoría de los casos en un líquido inmóvil; solamente cuando la electroforesis se observa en finos huelgos planos o en tubos capilares (microelectroforesis), el movimiento de las partículas tiene lugar en un líquido que se desplaza debido a la electroósmosis. Si unas partículas no electroconductoras relativamente grandes se encuentran en una solución de electrolito moderadamente diluida, la relación del radio de la partícula r al espesor de la atmósfera iónica δ es mucho mayor que la unidad: $r/\delta = \kappa r >> 1$. Como se ha señalado en el § 1 de este capítulo, en este caso, el campo eléctrico exterior contornea las partículas también en la mayor parte de la superficie y paralelamente a ésta. Siendo así, la velocidad de movimiento de las partículas v_o, es caracterizada con precisión suficiente por la ecuación de Helmholtz - von Smoluchowski en la forma:

$$v_o = - \frac{\varepsilon\varepsilon_o\zeta E}{\eta} \qquad \text{(VII-28)}$$

En la electroforesis de ***partículas electroconductoras***, la corriente eléctrica puede pasar también a través de las propias partículas, lo que conducirá a una deformación considerable de la forma de las líneas de fuerza en la proximidad de las partículas (**Fig. VII-12**). Sin embargo, por regla general, este fenómeno viene acompañado de efectos de polarización en las dobles capas junto a la superficie de las partículas (aparición de sobretensiones), y, como resultado, tales partículas, en especial si tienen dimensiones suficientemente pequeñas, pueden comportarse como no electroconductoras.

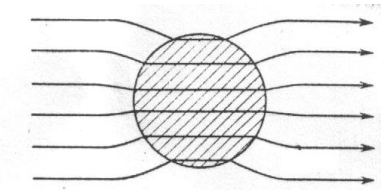


Figura VII-12.-Forma de las líneas de fuerza del campo exterior en partículas conductoras de la electricidad.

Puesto que la doble capa eléctrica de una partícula grande puede considerarse como plana en comparación con el espesor de la atmósfera iónica, su movimiento está relacionado con la transferencia de la carga q'_1 que es aproximadamente igual al producto del área del límite de deslizamiento $4\pi(r + \Delta)^2$ por la densidad superficial de la carga ρ_Δ en aquella parte de la doble capa que está separada por el límite de deslizamiento, es decir, por el plano donde el potencial $\varphi(x) = \zeta$. La magnitud ρ_Δ puede determinarse si en la expresión (VII-20) se sustituye φ_d por ζ, por consiguiente,

$$q'_1 = 4\pi(r + \Delta)^2 \sqrt{8\varepsilon\varepsilon_o k_B T n_o}\ \mathrm{sh}\left[\frac{ze\zeta}{2k_B T}\right] \approx 4\pi r^2 \varepsilon\varepsilon_o \kappa\zeta \qquad \text{(VII-29)}$$

En la ***electroforesis de partículas pequeñas rodeadas de una gruesa capa difusa de contraiones,*** cuando $r/\delta << 1$, este análisis deja de ser válido. En este caso, la partícula coloidal resulta similar a un gran ión de cargas múltiples, que se encuentra en un medio dieléctrico. La carga q''_1 de este ión, considerado como un condensador esférico, está relacionada con el potencial de su superficie ζ por la conocida relación de la electrostática:

$$q''_1 = 4\pi\varepsilon\varepsilon_o r\zeta \qquad \text{(VII-29a)}$$

La fuerza eléctrica F_E que actúa sobre tal partícula cargada, producida por el campo eléctrico exterior de intensidad E, es igual a:

$$F_E = 4\pi\varepsilon\varepsilon_o r\zeta E \qquad \text{(VII-30)}$$

Durante el movimiento de la partícula con velocidad estacionaria v_o la fuerza F_E se ve contrarrestada por la fuerza de resistencia viscosa F_η definida por la ecuación de Stokes:

$$F_\eta = 6\pi\eta r v_o \qquad \text{(VII-31)}$$

Por consiguiente, la velocidad de electroforesis de las partículas para $r\kappa << 1$ es igual a

$$v_o = \frac{2}{3}\frac{\varepsilon\varepsilon_o\zeta E}{\eta} \qquad \text{(VII-32)}$$

La comparación de la expresión obtenida con la ecuación de Helmholtz - von Smoluchowski (VII-28a) para una superficie plana, demuestra que éstas se diferencian únicamente por el coeficiente numérico 2/3.

Henry demostró que para partículas de cualquier forma, para cualquier relación de sus dimensiones y con el espesor de la atmósfera iónica $\delta = 1/\kappa$, la ecuación de Helmholtz - von Smoluchowski puede escribirse en forma general:

$$v_o = k_1\frac{\varepsilon\varepsilon_o\zeta E}{\eta} \qquad \text{(VII-32a)}$$

donde el coeficiente numérico k_1 depende de la forma de la partícula y de la relación de su tamaño al espesor de la atmósfera iónica. Para partículas esféricas el coeficiente k_1 varía desde 2/3 hasta 1, al aumentar la magnitud κr (**Fig. VII-13, curva 1**).

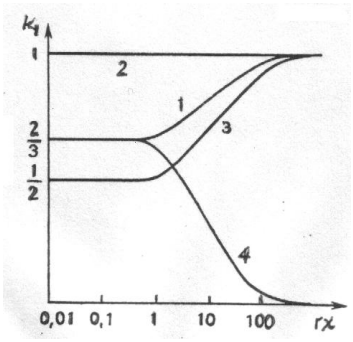


Figura VII-13.-Variación del coeficiente k_1 en función de la magnitud κr para partículas esféricas (curva 1), partículas cilíndricas no conductoras dispuestas paralelamente al campo (curva 2) y perpendicularmente al campo (curva 3) y partículas cilíndricas conductoras paralelas al campo (curva 4).

Para partículas anisométricas, las más importantes son las dimensiones a lo largo del campo. Así, por ejemplo, si largas partículas cilíndricas (filamentos) están situadas paralelamente a la dirección de las líneas de fuerza del campo eléctrico exterior, entonces debe compararse la longitud de las partículas l con el espesor de la atmósfera iónica, y si éstas están situadas a través de las líneas de fuerza, el que debe compararse es su radio r. En el primer caso la longitud de las partículas, por regla general, es mucho mayor que el espesor de la atmósfera iónica, y el campo exterior resulta paralelo a la superficie de las partículas; debido a ello, también el coeficiente k_1 es igual a 1 para cualquier radio de las partículas (véase la **Fig. VII-13, recta 2**). Para partículas situadas perpendicularmente a las líneas de fuerza del campo, siendo pequeño el valor de κr, el coeficiente k_1 es igual a 1/2, y cuando κr es grande, dicho coeficiente también se hace igual a 1 (véase la **Fig. VII-13, curva 3**). Si se trata de partículas electroconductoras grandes y de filamentos dispuestos a lo largo del campo, la corriente que fluye a través de las partículas ejerce una influencia considerable, lo que conduce a la disminución del coeficiente k_1 (véase la **Fig. VII-13 curva 4**).

En las investigaciones posteriores de una serie de autores (J. Overbeek, F. Booth, D. Henry, S. S. Dujin) se analizó la influencia de la deformación de la doble capa al superponerse el campo eléctrico exterior (el efecto de relajación) en la velocidad del movimiento electroforético de las partículas; resultó, por ejemplo, que para valores de κr próximos a la unidad, en presencia de contraiones de tres cargas, la deformación de la doble capa eléctrica provoca la disminución del coeficiente k_1 en un cuarto. Todas estas correcciones se deben tomar en cuenta al determinar el valor del potencial ζ por el método de electroforesis.

El producto de la velocidad electroforética de las partículas v_o por su número por unidad de volumen n da el flujo de partículas de la fase dispersa j_1 bajo la acción del campo eléctrico de intensidad E:

$$j_1 = v_o n = k_1\frac{\varepsilon\varepsilon_o\zeta nE}{\eta} \qquad \text{(VII-33)}$$

Más tarde, esta expresión junto con la relación de reciprocidad de Onsager, se utilizará para la deducción de la ecuación fundamental de la teoría sobre la corriente de sedimentación.

20.-Características de las partículas migrantes

La división de los contraiones que rodean la partícula en dos partes: una que se encuentra dentro del límite de deslizamiento y se mueve conjuntamente con la partícula, y otra que se "desprende" de la superficie de la partícula bajo la acción del campo exterior, da fundamento para describir la estructura de las partículas rodeadas de su doble capa. Tales formaciones que llevan el nombre ***de micelas de soles hidrófobos*** incluyen un agregado (por ejemplo, m moléculas de AgI) el cual, junto con la capa de iones determinadores del potencial (por ejemplo, nAg^+), forman el núcleo, y, junto con la parte de los contraiones comprendidos en el interior del límite de deslizamiento (n - x) NO_3^-, forma la partícula o *"**unidad cinética**"*. La parte exterior de la micela la forman aquellos contraiones (x iones de NO_3^-) que no se trasladan junto con la partícula en el curso de la electroforesis:

$$\{\underline{(AgI)_m}(Ag^+)_n.(NO_3^-)_{(n-x)}\}(NO_3^-)_x$$

agregado

núcleo

Partícula (unidad cinética)

micela

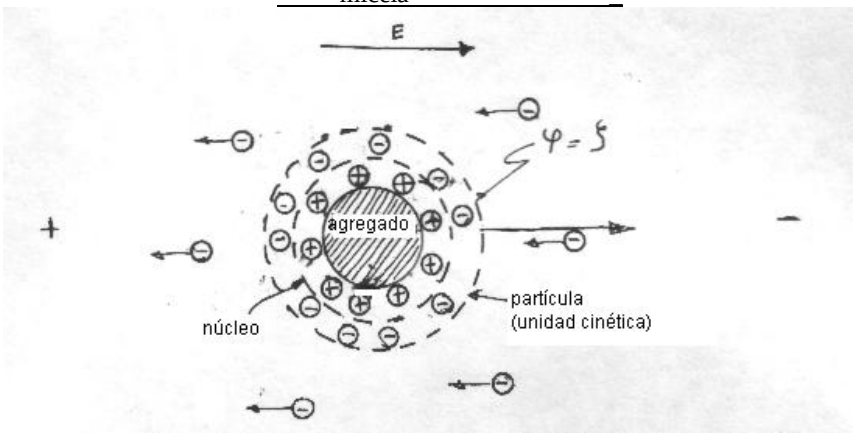


Figura VII-14.-Representación esquemática de una micela de sol hidrófobo.

Además de partículas inorgánicas de fase dispersa, pueden someterse también a la electroforesis macromoléculas cargadas (y sus agregados), en particular, moléculas proteínicas. En este caso, dependiendo de la composición del medio y, en primer lugar, de su pH, la magnitud de la carga, así como su signo, pueden ser distintos (lo mismo se refiere también a una serie de soles inorgánicos, por ejemplo, de hidróxidos anfóteros). La carga, a su vez, influye en la forma de la macromolécula. Si la macromolécula forma una especie de "ovillo poroso" o "madeja enrollada al azar", en que la distancia entre los iones es conmensurable con el espesor de la atmósfera iónica, el movimiento de la macromolécula puede acompañarse de "infiltración" del medio de dispersión a través de ésta. Las macromoléculas (y sus agregados) que forman glóbulos compactos tienen propiedades electroforéticas semejantes a las partículas coloidales comunes.

21.-Aplicaciones

Actualmente se ha elaborado un número considerable de métodos de estudio de la electroforesis y de determinación por medio de ella del potencial electrocinético; se trata de los siguientes métodos: el método de estudio directo del movimiento del límite entre el sistema disperso y el medio de dispersión libre bajo la acción de una diferencia de potencial externa (el ***método del límite móvil)***, el método de ***microelectroforesis***, o sea, la observación, valiéndose de un microscopio. o de un ultramicroscopio, del desplazamiento de las partículas individuales, la ***electroforesis en gel, la electroforesis en papel,*** etc. Estos métodos, descritos detalladamente en los libros de prácticas de química coloidal, se aplican ampliamente para el estudio de la electroforesis, tanto de sistemas dispersos formados por sustancias de baja masa molecular, como de dispersiones de compuestos macromoleculares, sobre todo, de origen natural. Los métodos de electroforesis dan la posibilidad de analizar y separar mezclas de proteínas, circunstancia que se aprovecha con eficacia en el trabajo de investigación y en la práctica terapéutica y diagnóstica.

La utilización de los métodos de electroforesis permite aplicar a la superficie de los electrodos (tanto de los cátodos, como de los ánodos) diferentes recubrimientos electroforéticos. Este método resulta más económico que la electrólisis y, además, ofrece la posibilidad de aplicar recubrimientos de composición compleja, como asimismo de realizar la sedimentación en medios no acuosos. Esta última circunstancia se

utiliza, por ejemplo, en los casos en que la electrólisis en agua es inadmisible debido a la saturación del material del cátodo por el hidrógeno que se libera durante la electrólisis (la "hidrogenación" que conduce al aumento de la fragilidad de algunos metales). En particular, por el método de electroforesis se aplican los recubrimientos de óxidos de metales a la superficie de los cátodos en las lámparas de radio.

22.- Conductividad eléctrica y propiedades dieléctricas de los sistemas dispersos libres

23.-Conductividad

El cambio de la conductividad eléctrica de un medio de dispersión al introducir en éste partículas de la fase dispersa puede estar relacionado con dos circunstancias:

1) con la sustitución de una parte del volumen del medio por partículas de conductividad distinta y
2) con la incorporación de las propias partículas a la transferencia eléctrica por de su movimiento en el campo eléctrico externo (electroforesis).

El primer efecto en los sistemas dispersos libres (por regla general, diluidos) es generalmente pequeño; además, para partículas con alta conductividad (por ejemplo, metálicas) en un medio acuoso, debido a los efectos de polarización en la superficie de las mismas, habitualmente no ocurre un crecimiento notable de la conductividad eléctrica por flujo de la corriente eléctrica a través de las propias partículas.

La aportación del movimiento electroforético de las partículas de la fase dispersa a la conductividad eléctrica κ_V del sistema disperso puede considerarse introduciendo un sumando proporcional a la concentración de las partículas n:

$$\kappa_V = \kappa_o + q_1 n \frac{v_o}{E} \qquad \text{(VII-34)}$$

donde κ_V y κ_o representan la conductividad eléctrica específica del sistema disperso en su conjunto y del medio de dispersión, respectivamente; v_o es la velocidad del movimiento de las partículas; la relación v_o/E, la ***movilidad de las partículas***, y q_1, la carga eficaz relacionada con el desprendimiento de la partícula de su capa difusa de contraiones. Suponiendo que este desprendimiento tiene lugar por el límite de deslizamiento y utilizando las relaciones (VII--29a) y (VII-32) para partículas esféricas pequeñas en comparación con $1/\kappa$, se puede escribir:

$$\kappa_V = \kappa_o + \frac{8\pi\varepsilon^2\varepsilon_o^2 r\zeta^2 n}{3\eta} \qquad \text{(VII-34a)}$$

y, para $r\kappa >> 1$, a partir de (VII -28a) y (VII -29), se halla:

$$\kappa_V = \kappa_o + \frac{4\pi\varepsilon^2\varepsilon_o^2 r^2\zeta^2 n}{\eta} \qquad \text{(VII-34a)}$$

Las investigaciones experimentales demuestran que los valores de la conductividad eléctrica específica del sistema disperso dependen de la frecuencia del campo exterior. Tal dispersión de la conductividad eléctrica está relacionada con la variación del carácter de los efectos de polarización en altas frecuencias.

24.-Constante Dieléctrica

La presencia de las partículas de la fase dispersa puede ejercer una influencia considerable en la **constante dieléctrica** del sistema disperso. En algunos casos, por ejemplo, en las emulsiones inversas no coaguladas (no floculadas) (véase el capitulo X), la constante dieléctrica del sistema está ligada a la fracción en volumen de las gotas en la emulsión $V_{rel} = V_{fase\ despersa}/V_{total}$ (o Φ) mediante la siguiente relación, propuesta por D. Bruggeman:

$$\varepsilon_V = \frac{\varepsilon}{(1 - V_{rel})} \qquad \text{(VII-35)}$$

donde ε es la constante dieléctrica del medio de dispersión. Dujin demostró que la floculación (coagulación) de las gotas de emulsión provoca el incremento de la constante dieléctrica; en este caso, la magnitud V_{rel} resulta igual a la fracción en volumen de los flóculos en su totalidad (incluyendo también el medio de dispersión que entra en éstos).

Se observan efectos fuertes del crecimiento brusco de la constante dieléctrica al variar la frecuencia, a determinadas frecuencias, en los sistemas dispersos directos: soles y emulsiones, en que las partículas están rodeadas de una doble capa fuertemente desarrollada. Los valores insólitamente altos de la constante dieléctrica, característicos para los sistemas de este tipo **(Fig. VII-15)** están relacionados con el movimiento de la partícula como carga de gran magnitud con respecto a la atmósfera iónica que la rodea. Para altas frecuencias del campo exterior (ω) este movimiento es imposible, y la constante dieléctrica toma valores comunes. La observación de la dispersión de la constante dieléctrica (dielectrometría) es uno de los métodos eficaces de estudio de los sistemas dispersos.

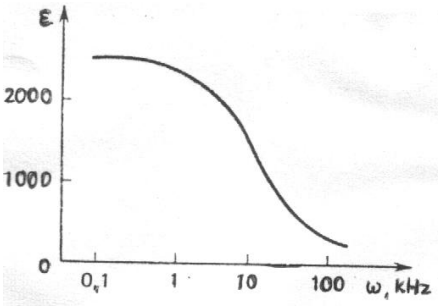


Figura VII-15.-Variación de la constante dieléctrica de soles y emulsiones en función de la frecuencia del campo eléctrico exterior.

25.-Corriente de sedimentación

La relación de reciprocidad de Onsager permite pasar de la expresión (VII-33)

$$J_1 = v_o n = k_1 \frac{\varepsilon \varepsilon_o \zeta E}{\eta}$$

para el flujo de partículas coloidales j_1 bajo la acción de un campo eléctrico con intensidad E, a la densidad de la corriente eléctrica i que se produce durante el movimiento de partículas cargadas bajo la acción de una fuerza externa. Si se considera como fuerza externa la fuerza de gravedad $F_1 = (4/3)\pi r^3(\rho - \rho_o)g$ (donde ρ y ρ_o son las densidades de la partícula y la del medio de dispersión, respectivamente; r es el radio de las partículas, y g, la aceleración de la gravedad), se puede escribir:

$$j_1 = \alpha_{12} E = k_1 \frac{\varepsilon \varepsilon_o \zeta n E}{\eta}$$

y

$$i = \alpha_{21} F_1$$

Igualando, de acuerdo con la relación de reciprocidad de Onsager, los coeficientes fenomenológicos referentes a los flujos cruzados y a las fuerzas, $\alpha_{12} - \alpha_{21}$ (con dimensión $kg^{-1/2}m^{-3/2}$), se obtiene la expresión para la densidad de la corriente de sedimentación de las partículas de radio r cuando su concentración es n:

$$i = \alpha_{12} F_1 \quad \therefore$$

$$i = k_1 \frac{\varepsilon \varepsilon_o \zeta n}{\eta} (4/3)\pi r^3(\rho - \rho_o)g \qquad \text{(VII-36)}$$

26.-Potencial de sedimentación

La aparición de la corriente debida al movimiento de las partículas genera un campo eléctrico y, en correspondencia, una corriente eléctrica de dirección opuesta; la magnitud de esta corriente opuesta es determinada por la conductividad eléctrica κ_v y la intensidad del campo E. La expresión total para la densidad de la corriente en el sistema será:

$$i = \alpha_{21}F_1 + \kappa_V E$$

A partir de la condición de estado estacionario, o sea, la compensación de las corrientes eléctricas opuestas (i = 0)(**Figura VII-16)**, se obtiene la expresión para el valor máximo de E:

$$E = -\frac{\alpha_{21}F_1}{\kappa_V}$$

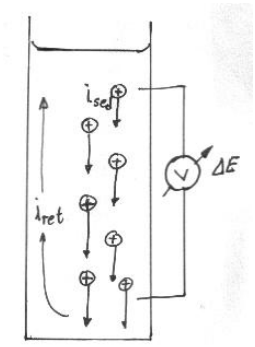


Figura VII-16.- Aparición del potencial de sedimentación: i_{sed}: corriente de sedimentación = $\alpha_{12}F_1$ debida al movimiento de las partículas suspendidas cargadas, i_{ret}: corriente de retorno por el medio de dispersión = $\kappa_V E$, ΔE: potencial de sedimentación, surgido de $i_{total} = i_{sed} + i_{ret} = 0$.

Por consiguiente, la intensidad del campo que se genera durante la sedimentación de las partículas (potencial de sedimentación por unidad de altura de la columna) es:

$$E_{sed} = \frac{k_1 \varepsilon \varepsilon_o \zeta n (4/3)\pi r^3 (\rho - \rho_o) g}{\eta \kappa_V} \left| \frac{}{} = m' \right| \qquad \text{(VII-37)}$$

Si el tamaño de las partículas es pequeño en comparación con $1/\kappa$ ($\kappa r << 1$), entonces el coeficiente k_1 es igual a 2/3, y la conductividad eléctrica específica es descrita por la relación (VII-34a):

$$\kappa_V = \kappa_o + \frac{4\pi\varepsilon^2\varepsilon_o^2 r^2 \kappa \zeta^2 n}{\eta}$$

y para la intensidad del campo durante la sedimentación es válida la relación

$$E_{sed} = -\frac{2\varepsilon\varepsilon_o n m' g}{(3\kappa_o\eta + 8\pi\varepsilon^2\varepsilon_o^2 r\zeta^2 n)} \qquad \text{(VII-37a)}$$

m' es la masa de las partículas teniendo en cuenta la corrección de Arquímedes). Este caso es especialmente característico para los sistemas de aerosoles. En el capítulo X se examina el papel jugado por el potencial de sedimentación en la generación de una tensión eléctrica durante la sedimentación de los aerosoles. Este potencial es especialmente importante en la seguridad en el manejo de polvos potencialmente explosivos, como el de los cereales.

27.-Efecto de suspensión

Otra particularidad relacionada con la función de las capas difusas de iones durante la sedimentación de las partículas de una fase dispersa es la aparición del llamado ***efecto de suspensión,*** producido por la diferencia existente entre la composición del medio de dispersión lejos de las partículas y en la capa difusa. Durante la sedimentación tiene lugar una concentración de la fase dispersa en una parte del sistema: abajo, cuando la densidad de las partículas es mayor que la del medio, y arriba, para partículas menos densas. En este caso, las partículas resultan encontrarse a distancias conmensurables con el espesor de la atmósfera iónica, de modo que en el precipitado (o el "decantado") la parte principal del medio de dispersión está constituida por las capas difusas de iones. Este hecho implica una diferencia de las composiciones medias del medio de dispersión en las distintas partes del sistema; en particular, si la capa difusa contiene un exceso de iones H^+ u OH^-, entonces, el medio de dispersión tiene diferentes valores promedios de pH en el precipitado y por encima de éste. La captura de iones durante la sedimentación de los precipitarlos ocurre en los procesos geológicos, por ejemplo,

con este fenómeno puede estar relacionada la formación de algunos yacimientos.

28.- Particularidades de las propiedades eléctricas y de filtración de los sistemas dispersos ligados [diafragmas y membranas porosos]

En los sistemas dispersos ligados, en los cuales las partículas de la fase dispersa están unidas en una estructura espacial, la existencia de cargas en la superficie de las partículas y de las capas difusas de iones provoca una serie de particularidades en las propiedades eléctricas y de las características de filtración, es decir, de las leyes generales de los procesos de intercambio de masas relacionados con la difusión de los componentes a través de tales sistemas o con la infiltración de la fase líquida a través de éstos. Aquí el mayor interés lo representan la electroósmosis y la ósmosis inversa, las leyes generales de la ultrafiltración, la aparición de los potenciales y de las corrientes de flujo, así como algunas otras propiedades de las cuales se hablará más tarde.

29.- Características de filtración de los sistemas dispersos ligados

Los fenómenos examinados aquí pueden referirse a los "directos", o sea, a aquellos en los cuales la naturaleza de las fuerzas motrices y de los flujos que éstas provocan es una misma. Por cuanto en la absoluta mayoría de los casos los sistemas dispersos ligados son, simultáneamente, concentrados, resulta que el factor geométrico de por sí -la sustitución de una parte considerable del medio de dispersión por la fase dispersa- produce un cambio sustancial de la permeabilidad del sistema; al mismo tiempo, en un amplio conjunto de condiciones, para estos sistemas se observa un carácter lineal de las dependencias entre los flujos j_i y las fuerzas actuantes F_i.

Así, por ejemplo, la velocidad de filtración de un líquido es proporcional a la diferencia de presión Δ_P. Habitualmente, se analiza la filtración a través de un cubo con arista unidad a un lado del cual se aplica la presión en exceso ΔP (**Fig. VII-17)**. La velocidad específica de filtración Q_f es el volumen de líquido que se infiltró a través de este cubo y sale por su lado opuesto en la unidad de tiempo. De acuerdo con la ecuación de Darcy:

$$Q_f = \alpha_f \Delta P \qquad \text{(VII-38)}$$

donde la magnitud α_f se denomina *coeficiente de filtración y* habitualmente se mide en unidades darcy, que es una unidad práctica de medición del coeficiente de permeabilidad; corresponde al caudal (en cm^3/s) de líquido con viscosidad de 1 centipoise y que se filtra a través de una sección transversal de área de 1 cm^2, siendo el gradiente de presión igual a 1 $(kgf/cm^2)/cm$. Por ejemplo, el coeficiente de permeabilidad (en unidades Darcy) es para la grava desde 500 hasta 5000; para las rocas débilmente fisuradas y sedimentarias, desde 0,1 hasta 1,0, y para las arcillas, menos de 0,01.

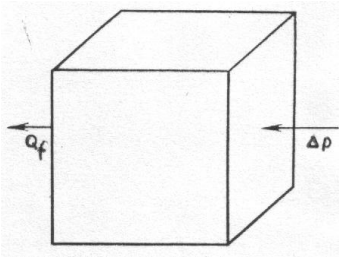


Figura VII-17.-Esquema para analizar la filtración.

La investigación de la filtración puede formar la base del análisis de dispersión, o sea, la determinación de las dimensiones de las partículas de la fase dispersa y de los canales entre éstas que llena el medio. Examinemos las vías posibles de este análisis. Supongamos que a una unidad de área del sistema disperso ligado corresponden n_s canales (poros) con un radio medio r, a través de los cuales, precisamente, se realiza la infiltración del líquido. El volumen total de estos canales V_p en una unidad de volumen del sistema (un cubo de arista unidad) es:

$$V_p = \pi r^2 n_s \beta \qquad \text{(VII-39)}$$

donde ß es un coeficiente que toma en consideración la sinuosidad de los canales y que para la mayoría de los sistemas reales no supera varias unidades. Se lo denomina ***"coeficiente de tortuosidad"***.

La magnitud V_p introducida de esta forma es la porosidad del sistema Π, es decir, la relación entre el volumen de los poros y el del sistema (véase capítulo XI); dicha magnitud puede hallarse experimentalmente.

La velocidad de filtración del líquido a través de este sistema es igual al producto del número de canales n_s por la permeabilidad de un canal (de acuerdo con Poiseuille), es decir:

$$Q_f = n_s \frac{\pi r^4}{8\eta\beta} \Delta P = \alpha_f \Delta P \qquad \text{(VII-38a)}$$

Al comparar (VII-39) y (VII-38a), se obtiene la expresión para el radio de los canales r mediante las magnitudes V_p y Q_f (eliminando n_s entre ellas) que se hallan experimentalmente:

$$r = \sqrt{8\eta\beta^2 Q_f/\Delta P V_p} \qquad \text{(VII-40)}$$

Al sustituir la expresión obtenida (VII-40) en la (VII-39), se halla:

$$n_s^{-1/2} = \sqrt{8\eta\eta\beta^3 Q_f/\Delta P V_p^2} \qquad \text{(VII-41)}$$

esta magnitud $n_s^{-1/2}$ es proporcional al tamaño de las partículas de la fase dispersa. B. V. Deriaguin, basándose en el análisis de la filtración de gases a través de un diafragma poroso (por ejemplo, una capa de polvo) y teniendo en cuenta el régimen del flujo, elaboró un método para determinar la superficie específica de los sólidos, un método que encontró amplia aplicación en la práctica.

30.-Osmosis inversa

Si la infiltración del líquido se realiza a través de canales capilares cuya luz es próxima al espesor de la atmósfera iónica o es menor que el de ésta, entonces (además de la aparición de los potenciales y corrientes de flujo que se examinan más tarde) tiene lugar también un cambio de la composición del medio de dispersión. En efecto, puesto que en los canales finos disminuye la concentración de los coiones, la transferencia de estos últimos a través de tales canales se ve dificultada sustancialmente. Debido a la tendencia del sistema a restablecer la electroneutralidad del líquido que fluye, también los contraiones son retenidos por estas membranas de poros finos (**Figura VII-18)**. Como resultado, tiene lugar una liberación del medio de dispersión, eliminándose de éste los electrólitos, lo que permite utilizar este proceso llamado ***ósmosis inversa*** para desalar los líquidos y purificarlos de impurezas nocivas, por ejemplo, de sales de metales pesados. Con el fin de llevar a cabo el proceso a velocidades lo suficientemente grandes, es necesario aplicar a las membranas diferencias de presión muy grandes, circunstancia que plantea altos requerimientos en cuanto a su resistencia mecánica.

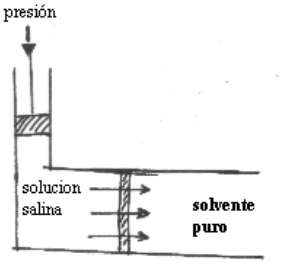


Figura VII-18.-Efecto de ósmosis inversa.

El efecto de ósmosis inversa tiene lugar (y en una medida grande) durante la ultrafiltración de los soles: la separación del medio de dispersión en un filtro de poros finos bajo presión; como resultado, el ultrafiltrado puede diferir considerablemente en composición del medio de dispersión inicial.

31.-Equilibrio de Donnan

Otra particularidad característica de los procesos de intercambio de masas cuando se utilizan membranas es la aparición del llamado ***equilibrio de Donnan.*** Este se pone de manifiesto cuando la membrana de poros finos penetrables tan sólo para los iones, y no para las partículas coloidales (membrana semipermeable, por ejemplo, película de colodión) separa el sistema coloidal o la solución de polielectrólito y el medio de dispersión puro. En estas condiciones una porción de los iones pasa a través de la membrana al medio de dispersión; al cambiar múltiples veces el medio de dispersión detrás de la membrana es posible purificar el sistema disperso eliminando de éste las impurezas de electrólitos. Este método de depuración de los sistemas dispersos y de las soluciones de sustancias macromoleculares eliminándoles los electrólitos recibe el nombre *de **diálisis***.

Se analizará qué sucede durante el contacto (efectuado a través de una membrana semipermeable) de una unidad de volumen del sistema disperso que contiene n partículas coloidales cargadas (n/N_A moles de partículas) y c moles de electrólito, por ejemplo, NaCl, con la unidad de volumen del medio de dispersión puro **(Fig. VII-19)**. Si la carga eficaz de la partícula es igual a q_1 (para mayor precisión supóngase que $q_1 > 0$), las capas difusas de contraiones en el sistema contienen $q_1 n/eN_A$ moles de aniones (para simplificar, también iones Cl^-).

Como condición de equilibrio en un sistema aproximadamente ideal se tiene la constancia del producto de las concentraciones de los iones (capaces de atravesar la membrana) por ambos lados de la membrana. Para las soluciones concentradas de electrólitos es necesario tomar en consideración los coeficientes de actividad de los iones. Para alcanzar tal equilibrio x moles de NaCl deben difundir a través de la membrana al medio de dispersión puro.

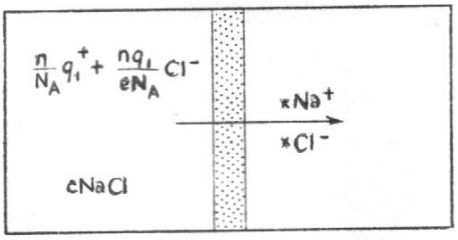


Figura VII-19.-Transferencia de electrólito a través de una membrana semipermeable.

Por consiguiente, el valor de x es determinado por la condición:

$$[c + q_1 n/eN_A - x\,](c - x) = x^2$$

de donde

$$x = \frac{c + q_1 n/eN_A}{2c + q_1 n/eN_A}\, c \qquad \text{(VII-42)}$$

Para una concentración pequeña del electrólito, una alta concentración de las partículas coloidales y un gran valor de su carga eficaz, es decir, cuando, la magnitud x es aproximadamente igual a la concentración inicial c del electrolito. En otras palabras, prácticamente todo el electrólito debe pasar en estas condiciones al medio de dispersión puro. Esto significa que para capas iónicas difusas muy desarrolladas y una disposición de las partículas lo suficientemente densa, cuando las atmósferas iónicas de las partículas están en contacto, los coiones (en el caso estudiado, Na^+) se eliminan del sistema prácticamente por completo a través de la membrana semipermeable, pasando al medio de dispersión puro (arrastrando en pos suyo, como se entiende, también un número equivalente de iones de signo opuesto). En correspondencia, si el sistema coloidal concentrado. a través de la membrana semipermeable, entra en contacto con la disolución de electrólito, entonces, al observarse la condición $c << q_1 n/eN_A$, el electrólito no pasará al sistema disperso. Estos fenómenos que se observan también para las soluciones de polielectrólitos y proteínas (para los cuales las membranas son impermeables) son de mucha importancia en el funcionarniento de las células de los vegetales y animales.

En el caso contrario, cuando $c >> q_1 n/eN_A$, la magnitud x, de acuerdo con la expresión (VII-42), es aproximadamente igual a la mitad de la concentración: $x \approx c/2$ es decir, la difusión acarrea el establecimiento de concentraciones iguales del electrólito en ambas partes del sistema: en el sistema disperso y en el solvente inicialmente puro. Un análisis más preciso demuestra que en este caso la magnitud x es igual a

$$x = c/2 + q_1 n/4eN_A \qquad \text{(VII-42a)}$$

Al calcular las concentraciones de equilibrio totales de las partículas y de los iones en ambas partes del sistema, se obtiene para el sistema coloidal

$$n + q_1 n/e + 2N_A(c - x) = n + cN_A + q_1 n/2e$$

y para el medio de dispersión

$$2N_A x = cN_A + q_1 n/2e$$

La diferencia de estas magnitudes, que determina la presión osmótica es igual a n. Esto significa que la presión osmótica parece como si fuese debida únicamente a las partículas que no pueden pasar a través de la

membrana, mientras que los iones que atraviesan libremente la membrana no hacen aportación a dicha presión.

32.-Conductividad eléctrica de los diafragmas y las membranas

Se observa una serie de peculiaridades en los sistemas dispersos ligados también durante otro fenómeno de transporte: el flujo de corriente eléctrica bajo la acción de una diferencia de potencial aplicada desde el exterior. Igual que antes, considérese al sistema disperso como un cubo de volumen unitario a cuyos dos lados se aplica la diferencia de potencial $\Delta\Psi$; se mide la corriente eléctrica i que fluye a través del sistema. Como modelo de un sistema disperso de este tipo se puede elegir un número grande de canales (tubos capilares) curvados de anchura variable que confluyen uno con otro y, después, vuelven a ramificarse; Un sistema particularmente ordenado de estos canales conductores de electricidad se crea en las espumas, los cristales líquidos liotrópicos y en las emulsiones directas altamente concentradas (véase la **Fig. VII-20**).

Figura VII-20.-Sistema de canales interconectados.

Si el radio de los canales es mucho mayor que el espesor de la atmósfera iónica, entonces, la principal diferencia entre la conductividad eléctrica específica de tal sistema κ_v y la conductividad eléctrica del medio de dispersión κ_o está relacionada solamente con un factor puramente geométrico: disminución de la sección eficaz de los conductores por los cuales fluye la corriente y cierto aumento de la longitud debido a la sinuosidad de los canales. La determinación de la conductividad eléctrica da la posibilidad de evaluar el contenido en volumen de la fase dispersa V_{rel} de la emulsión o, para espumas, la magnitud inversa, la multiplicidad K (véase el cap. X):

$$\kappa_V = kV_{rel}\kappa_o \qquad \text{(VII-43)}$$

donde el coeficiente numérico k que toma en consideración la geometría de los canales comúnmente toma un valor próximo a 0,33.

33.-Electrodiálisis

Se observan nuevas particularidades interesantes en el paso de la corriente eléctrica cuando el ancho dc los canales es conmensurable con el espesor de la atmósfera iónica $\delta = 1/\kappa$. Recuérdese que las zonas de la capa difusa cerca de la superficie están enriquecidas en contraiones y empobrecidas en coiones, por consiguiente, la conductividad eléctrica en este caso se debe, preferentemente, al movimiento de los iones de un mismo signo: tiene lugar una variación de los ***números de transferencia***, es decir, la de la parte de la corriente transferida por cada ion. Los diafragmas cuya conductividad está preferentemente relacionada con el movimiento de un tipo de iones, llevan el nombre de ***ionoselectivos***, con la particularidad de que si la capa difusa está enriquecida en cationes se denominan ***cationíticos***, y si en la composición de la capa difusa entran mayormente aniones, estos diafragmas se llaman ***anioníticos*** (en los diafragmas cationíticos las superficies de la fase sólida están cargadas negativamente, y en los anioníticos, positivamente) (**Figura VII-21)**.

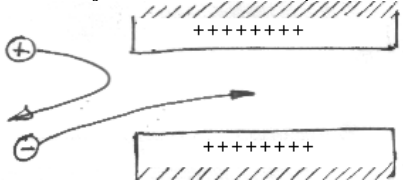


Figura VII-21.-Representación esquemática de un poro en una membrana anionítica.

La aplicación más importante de estos diafragmas ionoselectivos está relacionada con el desalado del agua y de las soluciones coloidales. Si el espacio en un recipiente lleno de solución de sal está dividido en tres partes por un diafragma anionítico (**Fig. VII-22, a la izquierda**) y otro catiónítico (a la derecha), entonces, al disponer en el compartimiento izquierdo un ánodo, y en el derecho un cátodo, y hacer pasar una corriente eléctrica, es posible eliminar los iones de la solución en la parte central. En efecto, los cationes contenidos en

la parte central pasarán a través del diafragma catiónitico a la parte derecha del recipiente, en tanto que el diafragma aniónitico no dará la oportunidad a los cationes de entrar en la parte central desde la parte izquierda. De modo análogo, los aniones migrarán a través del diafragma aniónitico hacia el ánodo sin poder pasar al compartimiento central desde el espacio catódico. Este esquema permite depurar las soluciones coloidales y desalar el agua sin utilizar agua pura, lo que es necesario en la diálisis o electrodiálisis a través de diafragmas no selectivos.

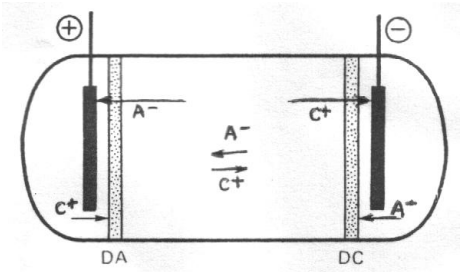


Figura VII-22.-Desalado de agua mediante electrodiálisis con diafragmas ionoselectivos.

34.-Superconductividad capilar

Otra particularidad de la conductividad eléctrica de los diafragmas con tubos capilares de pequeño espesor está relacionada con la concentración total elevada de los iones en la capa difusa. En efecto, el exceso de los contraiones es mayor que el defecto de los coiones, y la concentración total de los iones que determina la conductividad eléctrica específica de la solución de acuerdo con (VII-14) es igual a

$$n^{(+)} + n^{(-)} = n_o\{\exp [- ze\varphi(x)/k_BT] + \exp [ze\varphi(x)/k_BT] \} = 2n_o \operatorname{ch} [ze\varphi(x)/k_BT] \qquad \text{(VII-44)}$$

Esta magnitud es mayor que la concentración total $2n_o$ de los iones en la solución (ch y > 1). Por ejemplo, si la concentración de los contraiones aumentó dos veces, entonces, la concentración de los coiones disminuiría dos veces ($e^{-y} = 1/e^{y}$), y la concentración total será igual a $2n_o + 0{,}5n_o = 2{,}5n_o$ en comparación con $2n_o$ existente en el volumen. La concentración de los contraiones provoca el crecimiento de la conductividad eléctrica en los canales capilares finos, y este crecimiento puede ser tan fuerte que, al colocar el diafragma en la solución, la corriente, lejos de disminuir incluso se incrementa en cierto grado. Este fenómeno de ***"superconductividad capilar"*** fue investigado por I. I. Zhúkov y D. A. Friedrichsberg.

La conductividad eléctrica específica media del líquido en los canales capilares finos puede notarse en la siguiente forma:

$$\kappa_V = \kappa_o + \frac{a_1}{V_1}\kappa_s \qquad \text{(VII-45)}$$

donde V_1 es el volumen, y a_1 la superficie de la unidad de longitud del canal capilar (para tubos cilíndricos $a_1/V_1 = 2/r$). La magnitud κ_s que tiene en cuenta la elevada conductividad eléctrica de la capa difusa lleva el nombre de conductancia superficial específica (en siemens $S = \Omega^{-1}$). Los valores de κ_s son generalmente del orden de 10^{-9} S.

35.-Fenómenos electrocinéticos en diafragmas y membranas porosos

Si a dos lados de un diafragma poroso que separa dos volúmenes de líquido se aplica una diferencia de potencial, entonces, a la par del flujo de corriente eléctrica, aparece una transferencia electroosmótica del líquido a través del diafragma. Puesto que el material del diafragma no conduce electricidad, las líneas de fuerza del campo eléctrico exterior siguen exactamente el curso de los canales capilares del diafragma (véase la **Fig. VII-10)**; ésta es la razón de que, durante la electroósmosis, por regla general, debe observarse la condición del paralelismo del campo exterior a la superficie de la fase sólida. Dicha circunstancia permite utilizar para la descripción de la velocidad de electroósmosis la ecuación de Helmholtz - von Smoluchowski en forma de (VII-28):

$$v_o = -\varepsilon\varepsilon_o\zeta E/\eta$$

En tubos capilares lo suficientemente anchos en comparación con el espesor de la atmósfera iónica, todo el líquido, prácticamente, a excepción de una pequeña parte de éste que está en contacto directo con la pared, se mueve a velocidad v_o definida por la ecuación de Helmholtz - von Smoluchowski (**Fig. VII-23a)**.

El volumen total Q_E del líquido que se infiltra en un segundo a través de la unidad de área de diafragma poroso de espesor unitario se caracteriza, en este caso, por una expresión de la forma

$$Q_E = v_o A_1 = - \frac{\varepsilon\varepsilon_o A_1 \zeta(\Psi_1 - \Psi_2)}{\eta\beta} = \frac{\varepsilon\varepsilon_o A_1 \zeta(\Psi_2 - \Psi_1)}{\eta\beta} \qquad \text{(VII-46)}$$

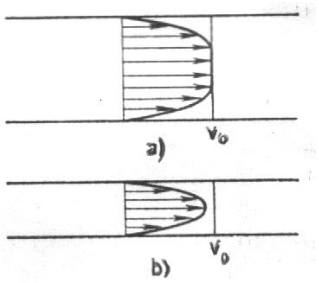


Figura VII-23.-Distribución de la velocidad de movimiento de las capas de líquido en tubos capilares gruesos (a) y finos (b).

donde A_1 es la sección total de todos los canales capilares en una unidad de área de la sección del diafragma, y la intensidad del campo $E = - \text{grad } \Psi$ que entra en la expresión (VII-28) es sustituida por la relación de la diferencia de potencial a ambos lados del diafragma $\Psi_1 - \Psi_2$ a la verdadera longitud de los canales capilares en el diafragma de espesor unitario ß (el coeficiente ß toma en consideración la sinuosidad de los canales capilares del diafragma). Para los canales capilares más finos en los cuales ocurre un solapado parcial de las capas difusas de iones, la velocidad media del flujo de líquido debe ser, en general, inferior al valor vaticinado por la relación de Helmholtz - von Smoluchowski (véase la **Fig. VII-23b)** sin embargo, habitualmente, esta desviación es despreciable.

La relación (VII-46) en la forma mostrada no puede utilizarse para la determinación del potencial electrocinético (potencial zeta) por la velocidad de la electroósmosis a través de un diafragma poroso real, por cuanto en la misma entran las magnitudes A_1 y ß que no se determinan directamente. Por esta causa, simultáneamente con la medición de la velocidad de transferencia electroosmótica del líquido se suele medir también la corriente eléctrica que pasa a través del diafragma bajo la acción de la diferencia de potencial aplicada. Si se admite que la conductividad eléctrica de la solución en los canales de la membrana coincide con la conductividad eléctrica en volumen del medio de dispersión κ_o, se puede escribir:

$$i_1 = \kappa_o A_1 \frac{\Psi_1 - \Psi_2}{\beta} \qquad \text{(VII-47)}$$

donde i_1 es la corriente que corresponde a una unidad de área del diafragma. En este caso la expresión (VII-46) toma la siguiente forma:

$$Q_E = - \frac{\varepsilon\varepsilon_o \zeta i_1}{\eta\kappa_o} \qquad \text{(VII-48)}$$

lo que permite, basándose en la velocidad de electroósmosis y en la corriente a través del diafragma, determinar la magnitud del potencial electrocinético (potencial zeta).

Sin embargo, la condición adoptada de igualdad entre la conductividad eléctrica del medio en los canales capilares y de la conductividad eléctrica en volumen es válida tan sólo para canales capilares cuyo radio supera considerablemente el radio de la atmósfera iónica; para canales capilares más finos es necesario tener en cuenta la conductancia superficial κ_s, introduciendo en la expresión (VII-46) en lugar de la magnitud κ_o la κ_v definida por la relación (VII-45). Por consiguiente

$$i_1 = (\kappa_o + \frac{a_1}{V_1}\kappa_s) A_1 \frac{\Psi_1 - \Psi_2}{\beta} \qquad \text{(VII-47a)}$$

$$Q_E = - \frac{\varepsilon\varepsilon_o \zeta i_1}{\eta(\kappa_o + \frac{a_1}{V_1}\kappa_s)} \qquad \text{(VII-48a)}$$

Para determinar el potencial electrocinético por la velocidad de la electroósmosis en estos sistemas,

se halla la magnitud A_1/β que entra en la expresión (VII-46); esta última magnitud se halla por la conductividad eléctrica de la membrana colocada en la solución concentrada de electrolito, cuando el radio de los canales capilares resulta mucho mayor que el espesor de la atmósfera iónica $1/\kappa$. Si se conoce el valor de $A_1/ß$, es posible, de acuerdo con la expresión (VII-46), determinar el potencial ζ también en la solución diluida y, luego, valiéndose de las relaciones (VII-48) y (VII-48a), hallar los valores de Q_E, y de κ_s, respectivamente.

36.-Ascenso electroosmótico

Si la transferencia electroosmótica del líquido conduce a la aparición de una diferencia entre los niveles del líquido por ambos lados del diafragma, entonces, bajo la acción de la diferencia de presiones ΔP que se crea, se produce una contracorriente del líquido **(Fig. VII-24)** hasta que se establezca el equilibrio dinámico y el correspondiente valor estacionario del ascenso electroosmótico.

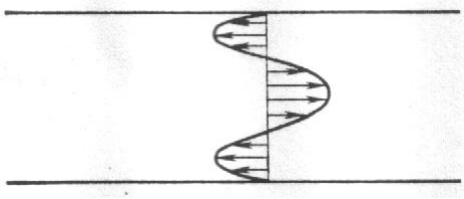


Figura VII-24.-Distribución de la velocidad de movimiento del líquido en un tubo capilar en un experimento de ascenso electroosmótico.

Con el fin de obtener la expresión para el ascenso electroosmótico H_E se escribirá en su totalidad la relación del flujo de líquido con ambas fuerzas en acción: la diferencia de potencial eléctrico y la diferencia de presión

$$Q = - \frac{\varepsilon\varepsilon_o A_1 \zeta(\Psi_1 - \Psi_2)}{\eta\beta} + \alpha_f \Delta P$$

Al igual que en la **Fig. VII-l7** aquí y en adelante consideraremos que la magnitud ΔP es positiva si existe un exceso de presión delante del diafragma (en la **Fig. VII-17,** a su derecha).

Haciendo uso de la condición del carácter estacionario $Q = 0$, se obtiene

$$\Delta P = \frac{\varepsilon\varepsilon_o A_1 \zeta(\Psi_1 - \Psi_2)}{\eta\beta\alpha_f} \qquad \text{(VII-49)}$$

recurriendo al modelo analizado anteriormente, en que $A_1 = n_s\pi r^2$ y sustituyendo α_f con la ayuda de la expresión (VII-38a):

$$\alpha_f = n_s\pi r^4/8\eta\beta$$

se halla

$$\Delta P = \frac{8\varepsilon\varepsilon_o \zeta(\Psi_1 - \Psi_2)}{r^2} \qquad \text{(VII-49a)}$$

Por cuanto la diferencia de presión está relacionada con la diferencia de niveles del líquido H_E a ambos lados del diafragma por medio de la expresión $\Delta P = \rho g H_E$ se obtiene como resultado

$$H_E = \frac{8\varepsilon\varepsilon_o \zeta(\Psi_1 - \Psi_2)}{\rho g r^2} \qquad \text{(VII-50)}$$

37.-Corriente de flujo

La aparición de potenciales y corrientes de flujo se puede describir valiéndose de la relación de Onsager. Con este fin comparemos las expresiones para el flujo de líquido a través del diafragma bajo la acción de la diferencia de potencial:

$$Q_E = - \frac{\varepsilon\varepsilon_o A_1 \zeta(\Psi_1 - \Psi_2)}{\eta\beta} = \alpha_f(\Psi_1 - \Psi_2) = \alpha_f \Delta\Psi$$

y para la corriente eléctrica i_p que se produce durante la infiltración del líquido bajo la acción de la diferencia de presión:

$$i_p = \alpha_{21} \Delta P$$

(por unidad de área del diafragma de espesor unitario).

De acuerdo con la relación de Onsager hallamos para la ***corriente de flujo***:

$$i_p = - \frac{\varepsilon\varepsilon_o A_1 \zeta \Delta P}{\eta\beta} \qquad \text{(VII-51)}$$

38.-Potencial de flujo

Si se quiere obtener la expresión para el potencial de flujo, de acuerdo con las ecuaciones (VII-47a) y (VII-51) se escribirá la expresión general para la corriente que fluye a través del sistema:

$$i = \frac{\varepsilon\varepsilon_o A_1 \zeta \Delta P}{\eta\beta} + (\kappa_o + \frac{a_1}{V_1}\kappa_s) A_1 \frac{\Psi_1 - \Psi_2}{\beta}$$

y utilizando la condición del carácter estacionario i = 0, da

$$\Psi_1 - \Psi_2 = \frac{\varepsilon\varepsilon_o \zeta}{\eta(\kappa_o + \frac{a_1}{V_1}\kappa_s)} \Delta P \qquad \text{(VII-52)}$$

39.-Comentarios y aplicaciones

Numerosas investigaciones experimentales confirmaron las leyes generales de los fenómenos electrocinéticos en los diafragmas porosos, definidas por las expresiones obtenidas ariba. Así, por ejemplo, en particular, Saxen demostró que la relación entre la diferencia de potencial en la electroósmosis y la diferencia de presión en la filtración $(\Psi_1 - \Psi_2)/\Delta P$ es igual a la relación entre la velocidad de transferencia electroosmótica Q_E y la corriente de flujo i_p:

$$\frac{\Psi_1 - \Psi_2}{\Delta P} = \frac{Q_E}{i_p} \qquad \text{(VII-53)}$$

La comparación de las expresiones (VII-46) y (VII-51) demuestra que este resultado se encuentra en plena concordancia con la relación de reciprocidad de Onsager.

El material expuesto con anterioridad evidencia sobre la gran importancia de las investigaciones electrocinéticas para el estudio de la estructura de las dobles capas eléctricas. Al mismo tiempo un papel importante pertenece a los fenómenos electrocinéticos en la naturaleza y en la técnica. Así, por ejemplo, las observaciones de los potenciales de flujo y las mediciones de la conductividad eléctrica de las rocas constituyen uno de los métodos geofísicos eficaces que ayudan a descubrir los lugares de yacimientos de minerales; en los últimos años se ha elaborado también el método de pronóstico de los terremotos basado en el incremento brusco de la conductividad eléctrica de las rocas antes del sismo.

Problemas técnicos complejos están relacionados con la aparición del potencial de flujo durante el transporte de líquidos no conductores: el petróleo y los productos del petróleo. De acuerdo con la relación (VII-52) la pequeña conductividad eléctrica del medio hidrocarbonado implica, en este caso, la aparición de grandes diferencias de potencial, las cuales son especialmente peligrosas debido a la fácil inflamabilidad de los líquidos transportados. El estallido de incendios en buques cisterna y en almacenes de petróleo esta relacionado a veces precisamente con la aparición de potenciales de flujo. Una medida principal de lucha contra estos fenómenos peligrosos puede ser el aumento de la conductividad eléctrica del medio mediante de la introducción en éste de aditivos con sustancias tensoactivas iónicas solubles en aceite .

40.-Influencia de los electrólitos sobre la estructura de la doble capa eléctrica y los fenómenos electrocinéticos. Intercambio iónico

De acuerdo con los conceptos examinados acerca de la estructura de la doble capa eléctrica y la naturaleza de los fenómenos electrocinéticos, entre las características de la doble capa se incluyen: el potencial termodinámico de la superficie de la fase sólida φ_o (con respecto al volumen de la solución), el potencial de la capa de adsorción φ_d, el potencial electrocinético ζ y el espesor de la atmósfera de los contraiones $\delta = 1/\kappa$. Dos entre las magnitudes enumeradas, los potenciales φ_o y φ_d están determinados teóricamente con relativa rigurosidad pero, por el momento, no pueden medirse directamente por vía experimental.

A diferencia de aquéllos, la magnitud del potencial ζ (potencial zeta) se mide con bastante sencillez, valiéndose de una serie de efectos electrocinéticos expuestos en los párrafos anteriores; sin embargo, dicha magnitud no posee base teórica lo suficientemente rigurosa y en un grado notorio puede considerarse como característica empírica de la carga eficaz de la superficie de la fase sólida en la solución de electrolito. Junto con el espesor de la atmósfera iónica $1/\kappa$, la magnitud del potencial zeta proporciona una descripción bastante completa de la estructura de las zonas -alejadas de la superficie- de la parte difusa de la doble capa.

El cambio de la composición electrolítica del medio de dispersión conduce a determinadas variaciones, más o menos profundas, en la estructura de la doble capa y es acompañada por ***intercambio iónico*** entre los iones de la doble capa y la solución externa. El carácter de variación de la doble capa viene determinado por las propiedades de los contraiones y coiones añadidos a la disolución, incluyendo su capacidad para entrar en la composición de la fase sólida y para la adsorción específica en la interfase, así como por la relación de las cargas de los iones provenientes de la solución y de los que forman originalmente la doble capa (principalmente de los contraiones). Se pueden destacar los siguientes casos característicos de influencia de los electrólitos sobre la estructura de la doble capa y, respectivamente, sobre la intensidad de desarrollo de los fenómenos electrocinéticos.

41.-Intercambio iónico con electrólitos indiferentes

Los electrólitos indiferentes no hacen cambiar el potencial φ_o pero ejercen influencia sobre el potencial ζ; estos electrólitos no contienen iones que entran en la composición de la red de la fase sólida o isomorfos a éstos. Las regularidades más simples de influencia de los electrólitos indiferenles sobre la estructura de la doble capa y sobre los fenómenos electrocinéticos se observan cuando la capacidad para la adsorción específica en la interfase de los iones de estos electrólitos es mínima, es decir, cuando los valores de los potenciales de adsorción de los iones ϕ_i (véase el § 2 del presente capítulo) son pequeños. Si la capacidad de adsorción de los iones es considerable, pueden aparecer efectos complementarios, por ejemplo, relacionados con la "recarga" de la superficie de la fase sólida. Se analizarán estos dos casos más detalladamente.

Caso I. ***Electrólitos indiferentes con pequeña capacidad adsortiva de los iones.*** Dependiendo de la relación entre la magnitud de las cargas de los contraiones de la doble capa inicial y de los iones del mismo signo del electrólito introducido en el sistema, se pueden destacar varios subcasos:

a. Electrólitos que contienen los mismos iones que los contraiones de la doble capa inicial. La adición de tales electrólitos conduce a la disminución del espesor de la atmósfera iónica (incremento de κ); esta compresión de la doble capa eléctrica (véase el punto 4) se manifiesta con tanta mayor fuerza, cuanto más alta es la concentración del electrolito introducido (véase la **Fig. VII-6**). La compresión de la doble capa implica la disminución del potencial ζ y, en consecuencia, la debilitación de la intensidad con que se manifiestan los efectos electrocinéticos, hasta su total suspensión. En este caso no transcurre un intercambio de iones entre el electrolito introducido y la doble capa inicial.

b. Electrólitos que contienen iones distintos a los contraiones de la doble capa inicial, con la misma magnitud de carga. La introducción de tales electrólitos, junto con la compresión de la doble capa y la disminución del potencial ζ produce intercambio iónico: desalojamiento de los contraiones que, inicialmente se encontraban en la doble capa, y la incorporación a ésta de nuevos contraiones provenientes del electrolito añadido al sistema. Puesto que las interacciones de adsorción para el tipo de electrolito que analizamos son despreciables, resulta que la relación de las concentraciones en la doble capa de dos iones distintos con la misma carga n_1 y n_2 es igual a la relación de sus concentraciones en el volumen del medio de dispersión $n_{1,o}$ y $n_{2,o}$:

$$n_1/n_2 = n_{1,o}/n_{2,o} \qquad \text{(VII-54a)}$$

c. Electrólitos que contienen iones cuya carga es de magnitud diferente de la de los contraiones de la doble capa eléctrica inicial. En este caso, la parte difusa de la doble capa eléctrica se forma preferentemente por los iones de carga más alta, y las concentraciones de los iones con cargas z_1 y z_2 en la doble

capa están ligadas con sus concentraciones en el volumen mediante la relación

$$\frac{(n_1)^{1/z1}}{(n_2)^{1/z2}} = \frac{(n_{1,o})^{1/z1}}{(n_{2,o})^{1/z2}} \qquad \text{(VII-54b)}$$

Esta expresión es un caso particular de la ecuación total del intercambio iónico propuesta por Nikolski y que se examinará más tarde. Si los contraiones del electrolito introducido poseen una carga más alta, tiene lugar un intenso desalojo por éste de los contraiones iniciales, reforzándose bruscamente la compresión de la doble capa.

Caso II. Electrólitos que contienen iones de adsorción específica.

a. Cuando los contraiones del electrolito introducido y de la doble capa inicial poseen la misma carga, su capacidad de entrar en la parte de adsorción de la doble capa eléctrica es determinada por los valores de sus potenciales de adsorción: cuanto más alto es el potencial de adsorción del contraión introducido, tanto más bruscamente éste hace disminuir los potenciales φ_d y ζ, así como la intensidad de manifestación de los efectos electrocinéticos. Con relación a esto, los iones de igual carga se pueden disponer en series de acuerdo con el grado de su influencia sobre los fenómenos electrocinéticos y por su capacidad para el desalojamiento recíproco de la doble capa eléctrica, así como de acuerdo con su capacidad de coagulación (véase el capitulo X); estas series de iones con capacidad de adsorción decreciente llevan el nombre ***de series liótropas* (*series de Hofmeister*)**. Los cationes univalentes forman la siguiente serie liótropa:

$$Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$$

es decir, la capacidad de adsorción de los contraiones crece con el aumento de sus dimensiones. Una regularidad análoga se observa también para la serie liótropa de los cationes divalentes:

$$Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$$

y la de aniones univalentes:

$$CNS^- > I^- > NO_3^- > Br^- > Cl^-$$

La mayor capacidad de adsorción de los iones grandes está relacionada con su ***mayor polarizabilidad y la menor hidratación***, lo que les permite acercarse más a la superficie del sólido. La relación de las concentraciones en la doble capa de iones de igual carga, pero que tienen valores diferentes de los potenciales de adsorción ϕ_1 y ϕ_2 está ligada con la relación de sus concentraciones en volumen por medio de la expresión

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{n_{1o}}{n_{2o}} \exp\left[(\phi_1 - \phi_2)/k_B T\right] \qquad \text{(VII-54c)}$$

la cual también representa un caso particular de la ecuación de Nikolski que se examinará más tarde.

42.-Punto isoeléctrico y cambio de signo del potencial superficial

Una particularidad importante de la influencia sobre la estructura de la doble capa eléctrica de los iones que se adsorben fuertemente consiste en que en este caso puede observarse no solamente la caída, sino también el incremento de los potenciales φ_d y ζ; tal cosa ocurre si el coión del electrolito que se introduce posee un alto potencial de adsorción (véase la **Fig. VII-4)**. Por otra parte, los contraiones que se adsorben fuertemente son capaces de provocar la ***"recarga" de la superficie****:* después de que, con el aumento de la concentración del electrolito que se añade, la carga de la parte de adsorción de la capa de contraiones se haga igual a la carga de la superficie, las interacciones de adsorción podrán conducir a una adsorción complementaria, superequivalente de contraiones de modo que el potencial φ_d cambie el signo. Simultáneamente con éste cambiará su signo también el potencial electrocinético. En efecto, el estudio de los fenómenos electrocinéticos, por ejemplo, la medición de la velocidad electroforética, demuestra que a medida que aumenta la concentración del electrólito tiene lugar una caída del potencial ζ, y para cierto valor de la concentración llamado ***punto isoeléctrico (PIE)***, el polencial electrocinético llega a ser igual a cero (**Fig. VII-25, curva 1**); en este caso no se observa ningún fenómeno electrocinético. El sucesivo aumento de la concentración da lugar a la variación del signo de los efectos electrocinéticos (esta variación se descubre, por ejemplo, por la variación de la dirección del

movimiento de las partículas de la fase dispersa); cabe subrayar que en este caso dicho fenómeno está relacionado con el cambio del signo de los potenciales φ_d y ζ, siendo constante el potencial φ_o. En estas circunstancias, a medida que crece la concentración del electrolito, la velocidad de la electroforesis primero aumenta (tiene lugar un crecimiento del valor absoluto de los potenciales φ_d y ζ) y, luego, otra vez comienza a disminuir, lo que ahora se debe a la disminución del valor del potencial ζ debido a la compresión de la capa difusa de contraiones (véase la **Fig. VII-25, curva 1**).

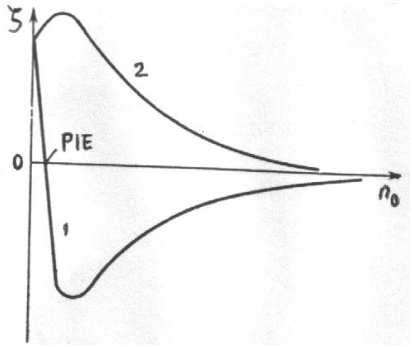


Figura VII-25.- Variación del potencial zeta en función de la concentración de los electrólitos: 1: indiferentes que contienen contraiones de adsorción específica y no indiferentes que cambian el signo del potencial φ_o; 2: no indiferentes que contienen iones del mismo signo que los formadores de potencial.

b. Electrólitos que contienen contraiones con adsorción específica, con carga diferente de la de los contraiones de la doble capa eléctrica inicial. Este caso más general de intercambio iónico es describe por la ***ecuación de Nikolski*** la cual, para soluciones lo suficientemente concentradas (no ideales) se pone en la forma

$$\frac{(c_1)^{1/z1}}{(c_2)^{1/z2}} = k_{12}\frac{(a_1)^{1/z1}}{(a_2)^{1/z2}} \qquad \text{(VII-54)}$$

donde a_1 y a_2 son las actividades de los correspondientes iones en la solución, y k_{12}, la constante de intercambio de los iones determinada por la diferencia de sus potenciales de adsorción. En este caso, al igual que en el anterior, es posible la "recarga" de la superficie relacionada con la variación del signo del potencial de la capa de adsorción φ_d para un valor constante del potencial termodinámico de la superficie φ_o. Este fenómeno de adsorción "superequivalente" de los iones con alto potencial de adsorción es más característico para los iones fuertemente adsorbibles de sustancias orgánicas y para los iones grandes de cargas múltiples y altamente polarizables.

43.-Intercambio iónico con electrólitos no indiferentes

Los electrólitos no indiferentes son capaces dc cambiar el valor del potencial termodinámico de la superficie (del potencial φ_o). Tales electrólitos contienen, habitualmente, iones susceptibles de entrar en la composición de la red del cuerpo sólido, por ejemplo, por sustitución isomorfa de los iones que forman la fase sólida.

a. El ión capaz de entrar en la red tiene el mismo signo que los iones determinadores del potencial. Al aumentar la concentración del electrolito tiene lugar un incremento (en valor absoluto) del potencial φ_o; al mismo tiempo, la introducción del electrolito implica la compresión de la doble capa. En correspondencia, para concentraciones pequeñas del electrolito, el potencial electrocinético aumenta (en valor absoluto) y, después, comienza a disminuir (véase la **Fig. VII-25, curva 2**).

b. El ión capaz de entrar en la red tiene signo opuesto al de los iones determinadores del potencial. La adición de tales electrólitos conduce a una total reestructuración de la doble capa eléctrica: una disminución paulatina del valor absoluto del potencial φ_o hasta cero (punto isoeléctrico) y, luego, una "recarga" de la superficie relacionada con un cambio del signo del potencial φ_o.

En este caso, el potencial electrocinético, al principio, disminuye en valor absoluto, pasa a través de cero y a continuación, al cambiar el signo, vuelve a crecer en valor absoluto, para caer, finalmente, debido a la compresión de la doble capa (**fig. VII-25, curva 1)**.

Ambos casos de influencia de los electrólitos no indiferentes sobre los valores de los potenciales φ_o y ζ se ilustran en la **Fig. VII-26** por medio de los datos obtenidos por H. Kruyt y col. para yoduro de plata.

Puesto que para una sal poco soluble el producto de concentraciones de los iones que forman la sal está relacionado con el producto de solubilidad, es suficiente una magnitud, digamos pI (logaritmo negativo de la concentración de los iones yoduro en la solución), para describir el estado del sistema:

$$[Ag^+][I^-] = PS;\ pI = -\log [I^-] = \log [Ag^+] - \log PS$$

Si el valor inicial de pI < 10, entonces, pasando de éste todavía más a la derecha (añadiendo KI), obtenemos el caso **a**, y desplazándonos a la izquierda (al introducir una sal soluble de plata), el caso **b.** El punto isoeléctrico, es decir, la intersección de las curvas φ_o vs. pI y ζ vs. pl con el eje de abscisas (pI) se encuentra en pl = 10,6, lo quo corresponde a una concentración de iones Ag^+ igual a $10^{-5,5}$ mol/L. Este hecho evidencia que los iones yoduro reaccionan más intensamente con la fase sólida que los iones plata.

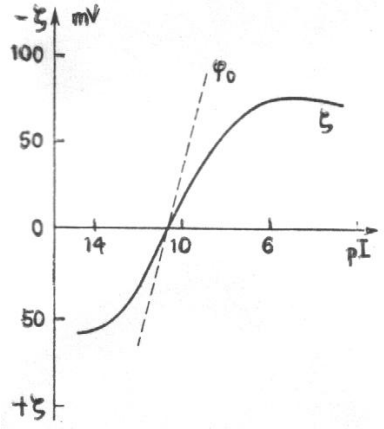


Figura VII-26.-Variación de los potenciales zeta y φ_o de las partículas de AgI en función del logaritmo de la concentración de los iones yoduro.

44.-Sustancias anfóteras

Para sólidos anfóteros y para macromoléculas que contienen diferentes grupos ionógenos (proteínas, ácidos nucleicos, etc.) la magnitud y el signo del potencial termodinámico de la superficie dependen del pH de la solución; en este caso el punto isoeléctrico corresponde a un valor determinado del pH.

Para los hidróxidos anfóteros este valor del pH correspondiente al punto isoeléctrico es determinado por la relación de las constantes de su disociación ácida y básica. Las moléculas de proteínas contienen un gran número de diferentes grupos ácidos y básicos que se disponen en las cadenas laterales de los aminoácidos que las forman, como asimismo los grupos finales $-NH_2$ -COOH. Estos grupos tienen diferentes valores de las constantes de disociación, de modo que el estado iónico de una molécula proteínica en una solución con cierto valor del pH es determinado por el equilibrio de ionización complejo de distintos grupos ionógenos.

A la par del punto isoeléctrico, determinado por los efectos electrocinéticos, se analiza con frecuencia el ***punto isoiónico,*** es decir, aquel valor del pH para el cual es igual la cantidad de grupos ácidos y básicos ionizados de la macromolécula (o de una partícula del hidróxido anfótero). En su posición influyen, principalmente, los más fuertes grupos ácidos y básicos, con constantes de disociación K_a V K_b respectivamente. Para un electrolito uni-univalente es válida, aproximadamente, la ecuación de Michaelis:

$$pH_i = \frac{1}{2}(\log K_a + \log K_w - \log K_b) \qquad \text{(VII-55)}$$

donde K_w es la constante de autodisociación del agua.

Para un medio de dispersión que no contiene adiciones de electrolito, los valores de los puntos isoiónico e isoeléctrico coinciden. La introducción en el sistema de iones capaces de adsorberse conduce al desplazamiento de los valores de los puntos isoiónico e isoeléctrico con respecto al valor inherente al medio de dispersión puro y, además, hacia direcciones opuestos.

En efecto, en una adsorción enérgica, por ejemplo, de cationes sobre una macromolécula que se encontraba en un medio puro y en estado isoeléctrico (isoiónico), sobre esta macromolécula se genera carga positiva en exceso. La aparición de tal carga conduce al desplazamiento del equilibrio de disociación de los grupos ácidos y básicos de la macromolécula: la repulsión de los iones H^+ por la macromolécula cargada positivamente lleva aparejado un aumento del grado de disociación de los grupos ácidos, y la atracción de los iones OH^- da lugar a una disminución del grado de disociación de los grupos básicos.

Esta variación del grado de disociación de los grupos ácidos y básicos se ve compensada

parcialmente por la carga positiva de la macromolécula, carga que se generó durante la adsorción de los cationes. Ahora, con el fin de conseguir el retorno de la molécula el estado isoeléctrico mediante de la variación del pH de la disolución, es necesario aumentar la concentración de los iones OH^- cuya adsorción compensará totalmente la carga positiva creada por la adsorción de los cationes del electrolito introducido. En consecuencia, el punto isoeléctrico durante la adsorción específica de los cationes se desplazará a la zona alcalina.

Por el contrario, para llegar al punto isoiónico es necesario compensar el aumento del grado de disociación de los grupos ácidos ocurrido durante la adsorción de los cationes, es decir, es necesario acidular la disolución. Análogamente, con la adsorción de aniones el punto isoeléctrico se desplaza a la zona ácida, y el isoiónico, a la alcalina.

De este modo, dependiendo de la naturaleza del electrolito introducido, el intercambio iónico puede afectar diferentes partes de la doble capa eléctrica; tanto su parte difusa, como la de adsorción e, incluso, la capa de iones determinadores del potencial (desde luego, en este último caso es más lícito hablar no acerca del intercambio iónico, sino acerca del "acabado de la construcción" de la red de la fase sólida por los iones del electrolito introducido); además, se debe tener presente que las capas que con mayor facilidad se someten al intercambio son las capas difusas de contraiones.

45.-Intercambiadores iónicos

Los sistemas dispersos que constan de partículas cargadas positivamente o de macromoléculas rodeadas de cada difusa formada por aniones capaces de intercambiarse se denominan ***intercambiadores aniónicos***, y los sistemas con partículas negativas que intercambian cationes llevan el nombre de ***intercambiadores catiónicos***. En sistemas altamente dispersos el cambio de la composición de la capa de los iones determinadores del potencial o de la capa de contraiones puede dar lugar a una variación considerable de la composición de la micela. En efecto, no es difícil calcular que una partícula con diámetro $d \approx 10$ nm, siendo el diámetro medio de los iones $d_i \approx 0{,}3$ nm, contiene, aproximadamente $(d/d_i)^3 \approx (30)^3 \approx 3.10^4$ iones, entre los cuales $4\pi d^2/\pi d_i^2 \approx 4.10^3$, es decir, más del 10% de iones se encuentran en la superficie; la variación de la composición de la capa superficial de contraiones puede, de este modo, afectar una parte considerable de la composición total de la micela.

La capacidad del sistema disperso para el intercambio iónico es caracterizada por el valor de la ***capacidad de intercambio***, o sea por el número de equivalentes-gramo de iones adsorbidos por un kilogramo de sustancia de la fase dispersa. Por cuanto el intercambio iónico depende del pH, de la concentración y la composición del medio y del tipo de iones que se intercambian, el valor de la capacidad de intercambio se determina, habitualmente, en ciertas condiciones normalizadas, hablando sobre la capacidad convencional de intercambio. Así, por ejemplo, en edafología la capacidad de intercambio se mide a un pH igual a 6,5, utilizando como iones de intercambio Ba^{2+}, siendo la concentración de la disolución de electrolito (de ordinario, $BaCl_2$) igual a 0,1 N.

46.-Intercambio iónico en la naturaleza y la técnica

Los procesos de intercambio iónico son de gran importancia en la naturaleza y en la técnica. Así, por ejemplo, son aptos para el intercambio iónico intenso una serie de minerales arcillosos que representan aluminosilicatos laminares con un espesor entre las capas (distancia interplanar perpendicular al plano de exfoliación) de cerca de 0,9 nm. El papel de los iones determinadores del potencial lo desempeñan los grupos silícicos que recubren las superficies de estas finas láminas, mientras que los cationes hacen las veces de contraiones susceptibles de intercambio iónico. Dependiendo de la composición del medio las arcillas pueden contener como contraiones sodio (forma Na de las arcillas), calcio, etc.

Intercambio iónico y suelos

El intercambio iónico en las arcillas tiene gran importancia en la formación de los llamados yacimientos secundarios: aguas hidrotermales que contienen iones pesados van a parar a estratos ricos en minerales arcillosos y, tomando de estos iones más ligeros, dejan los pesados. La influencia que la capacidad de adsorción de los iones ejerce sobre su destino se manifiesta con meridiana claridad al comparar las leyes generales de distribución del sodio y del potasio en la naturaleza. Las abundancias de estos elementos en la corteza terrestre son, aproximadamente, iguales (2,40 y 2,335 %, respectivamente), sin embargo, el agua de los océanos contiene, preferentemente, sodio (1 kg de agua de mediana salinidad contiene 10,8 g de sodio y tan sólo 0,4 g de potasio). Este hecho está relacionado, en particular, con el hecho de que en el intercambio iónico en los depósitos de fondo que contienen arcilla, el potasio desaloja el sodio prácticamente por completo.

La capacidad para el intercambio iónico determina en una medida considerable el funcionamiento y la fertilidad de los suelos, los cuales no son sino un complejo sistema disperso que contiene silicatos y

aluminosilicatos insolubles y altamente dispersos (en primer lugar, en forma de sílice y arcillas), así como compuestos mineralo-orgánicos que se forman durante la descomposición de los residuos orgánicos (en su conjunto, el **complejo edáfico absorbente**, según Guedroits). La composición de los suelos, su capacidad para el intercambio iónico y su fertilidad dependen en gran medida de las condiciones climáticas. La meteorización de las rocas da lugar a la formación de distintos minerales arcillosos susceptibles de intercambiar cationes, siendo la capacidad de intercambio hasta 1 equiv.g/kg.

En una zona de alta humedad, con una pequeña cantidad de residuos orgánicos (insuficiente cantidad de calor) tiene lugar la elución de los óxidos de metales de carácter básico (alcalinos y alcalino-térreos), así como la peptización de los óxidos de metales trivalentes (debido a la débil combinación por los residuos orgánicos) y la elución de los ácidos húmicos. Esto conduce al empobrecimiento de los suelos en sustancias orgánicas y en iones valiosos, enriqueciéndolos de sílice; aumenta el contenido específico de arcillas, en las cuales los cationes de metales son sustituidos, en una medida considerable, por iones hidrógeno (arcillas en forma H). Todas estas circunstancias hacen el carácter ácido de tales suelos y su pequeña fertilidad. La capacidad de intercambio de los suelos ácidos es de 0,05 a 0,2 equiv.g/kg.

Con una cantidad moderada de precipitaciones y la suficiente de calor se forman tierras negras. Una cantidad considerable de residuos orgánicos contenidos en las tierras negras está combinada en humatos de metales divalentes (sales de ácidos húmicos y de calcio o magnesio) débilmente solubles en agua. Las partículas coloidales de humatos de metales son capaces de heterocoagulación (véase más adelante) con los aluminosilicatos y la sílice; en este caso se forman estructuras muy porosas y altamente dispersas con una capacidad de intercambio que llega a 0,6 - 0,8 equiv.g/kg. Estas estructuras contienen una cantidad considerable de cationes valiosos y son ricas en otras sustancias nutritivas, así como son capaces de retener la humedad debido de las fuerzas capilares; al mismo tiempo son bastante permeables también para el aire, lo que asegura la viabilidad de diferentes microorganismos que mejoran la estructura y aumentan la fertilidad de los suelos.

Por la riqueza en residuos orgánicos y el valor de la capacidad de intercambio los suelos turbáceos son próximos a las tierras negras. Estos suelos turbáceos se forman en zonas con alta humedad, lo que conduce a la elución de cationes valiosos y a su sustitución por los iones hidrógeno. Esto implica el carácter ácido de la turba, circunstancia que estorba el desarrollo de las plantas, las cuales, durante su crecimiento, por sí mismas desprenden iones hidrógeno. La combinación de estos iones hidrógeno desprendidos por las plantas (principalmente. como resultado del intercambio iónico) es una de las funciones más importantes del suelo fértil. El empleo de la turba como abono en suelos ácidos es posible, únicamente, con la sustitución simultánea de los iones hidrógeno por otros más valiosos. Esta finalidad se alcanza por encalado de los suelos dando lugar el desalojo de los iones hidrógeno por iones calcio, o bien, por adición de agua amoniacal que simultáneamente interviene como valioso abono nitrogenado. Los iones hidrógeno que se desprenden como resultado de la actividad vital de las plantas realizan, luego, un intercambio con dichos iones y son combinados por el complejo edáfico de intercambio.

Intercambio iónico en la técnica

El intercambio iónico encuentra diversas aplicaciones en la técnica. A título de ejemplo se pueden mencionar los procesos de ablandamiento y de desalado del agua. El ablandamiento del agua, o sea, la sustitución de los iones calcio por iones hidrógeno, se puede llevar a cabo con la ayuda de minerales altamente porosos de aluminosilicatos del tipo de zeolita con fórmula general Al_2O_3. $mSiO_2.nH_2O$, en los cuales una parte de iones hidrógeno puede intercambiarse por iones de metales. Se utilizan tanto los minerales naturales de este tipo, como los sintéticos (permutita). Si se designa como NaPerm el grupo unitario de intercambio iónico, entonces, la reacción de intercambio iónico puede representarse en la siguiente forma:

$$2NaPerm + Ca^{2+} = Ca(Perm)_2 + 2Na^+$$

el subsiguiente tratamiento de la forma cálcica del intercambiador de iones con solución concentrada de cloruro de sodio conduce a la regeneración de la forma sódica.

En relación con la obtención de agua destilada para la utilización en distintos ámbitos de la técnica y la tecnología química, así como debido a la necesidad de potabilizar el agua de mar, cobró gran importancia la aplicación de los procesos de intercambio iónico con el objeto de eliminar totalmente del agua los iones: se trata del desalado del agua. Para lograr este objetivo se utilizan resinas de intercambio iónico orgánicas de alta eficacia, con una capacidad de intercambio iónico que llega a 10 equiv.g/kg. Las resinas de intercambio iónico representan un polielectrólito cuyas cadenas están ligadas en una red tridimensional única. Esta estructura garantiza la alta resistencia mecánica de los gránulos y de las membranas preparadas con dichas resinas. En el agua las resinas se hinchan, y todos los grupos ionógenos en el volumen de los gránulos se convierten en accesibles a los iones disueltos en agua.

Las resinas de intercambio catiónico portan, de ordinario, grupos sulfo ($-S0_3^-$), carboxilo ($-C00^-$) o

fenólico (ϕ-O^-); su capacidad de intercambio aumenta con el crecimiento del pH. Durante la interacción de la forma H de la resina con una solución de electrólito transcurre el intercambio de cationes del electrolito por los iones hidrógeno, hasta cierto valor del pH que es determinado por la fuerza del grupo ionógeno. Para que el intercambiador catiónico se regenere (se haga pasar a la forma H) éste se trata con ácido.

Las resinas de intercambio aniónico contienen diferentes grupos amino ($-NIH_3^+$, $=NH_2^+$, $\equiv NH^+$) o amonio tetrasustituido; la capacidad de intercambio aumenta con la disminución del pH. Estas resinas dan la posibilidad de eliminar a partir de la solución de electrolito los aniones, intercambiándolos por iones OH^-; para la regeneración se efectúa un tratamiento con álcalis. En una serie de casos se utilizan intercambiadores de iones anfóteros; por ejemplo carbón. De acuerdo a Frumkin, en la saturación del carbón por hidrógeno, el primero interviene como intercambiador catiónico, y si el carbón se satura de oxígeno y se humedece actúa como intercambiador aniónico.

En los últimos años pasa a ser un campo importante de aplicación de las resinas de intercambio iónico la extracción de metales pesados, por ejemplo, a partir de aguas servidas e hidrotermales (en el futuro, posiblemente también a partir de agua de mar). Empleando este método se logra extraer cobre, plata, cromo y sustancias radiactivas. Una orientación con buenas perspectivas de transformación de las menas es la rama de hidrometalurgia basada en el intercambio iónico en combinación con la utilización de microorganismos que transforman los metales pesados contenidos en las menas pobres y en las escombreras en compuestos solubles.

47.-Fenómenos electrocapilares

El estudio de los ***fenómenos electrocapilares,*** proporciona datos acerca de la estructura de la doble capa eléctrica y acerca de la naturaleza de una serie de procesos químico-coloidales desarrollados durante la interacción de los iones con el límite de separación de las fases. Los fenómenos electrocapilares surgen de la influencia que la carga de la interfase ejerce sobre la tensión superficial. Estos fenómenos se examinan más detalladamente en los cursos de electroquímica, y aquí nos limitaremos a analizar solamente aquellas leyes generales de los fenómenos electrocapilares que son de sustancial necesidad en el examen de los fenómenos de química coloidal: el carácter específico de la adsorción de las sustancias tensioactivas aniónicas y catiónicas, las particularidades de formación de gérmenes de una nueva fase y las manifestaciones del efecto Rebínder en condiciones de una superficie cargada.

La repulsión entre las cargas del mismo signo que forman las armaduras de la doble capa eléctrica en una interfase debe facilitar el aumento del área de esta superficie, es decir, disminuir su tensión superficial σ. Como se sabe de electrostática, el trabajo de carga W_q de una superficie esférica de radio r por medio de la carga q, siendo la diferencia de potencial $\varphi = q/4\pi\varepsilon\varepsilon_o r$, es igual a

$$W_q = \frac{q^2}{8\pi\varepsilon\varepsilon_o r} = 2\pi\varepsilon\varepsilon_o r\varphi^2$$

Es de esperar que el valor específico (referido a la unidad de superficie) de este trabajo sea, precisamente, aquella energía ya "reservada" por la superficie que facilita el proceso de su extensión, es decir, representa la disminución de la energía superficial:

$$\sigma_o - \sigma(\varphi) = \frac{W_q}{4\pi r^2} = \frac{q^2}{32\pi^2\varepsilon\varepsilon_o r^3} = \frac{\varepsilon\varepsilon_o\varphi^2}{2r}$$

La diferenciación de esta expresión con respecto a φ da la relación principal de la teoría de los fenómenos electrocapilares denominada ***ecuación de Lippmann*:**

$$-\frac{d\sigma}{d\varphi} = \frac{\varepsilon\varepsilon_o\varphi}{r} = \frac{q}{4\pi r^2} = \rho_s$$

donde ρ_s es la densidad superficial de la carga.

Lo más conveniente es realizar la investigación de la influencia que la diferencia de potencial aplicada ejerce en la tensión superficial del límite de separación de las fases sobre la superficie idealmente polarizable de un metal líquido (habitualmente, de mercurio) en una solución acuosa de electrolito. En este caso es muy importante el hecho de que se midan, simultáneamente, la diferencia de potencial de las fases (en comparación con algún electrodo normal) y la tensión superficial de la interfase (comúnmente, por la altura máxima de la columna de mercurio retenida en un tubo capilar por la fuerza de la tensión superficial); al mismo tiempo es posible también determinar la densidad de la carga de la doble capa mediante la corriente transferida por el mercurio que escurre por gotas, si se conoce su superficie.

De acuerdo con la ecuación de Lippmann, la dependencia de la tensión superficial con respecto a la diferencia de potencial de las fases - la ***curva electrocapilar*** - en soluciones puras (que no contienen impurezas de sustancias tensioactivas) tiene un máximo para un valor determinado de φ (**fig. VII-27**)

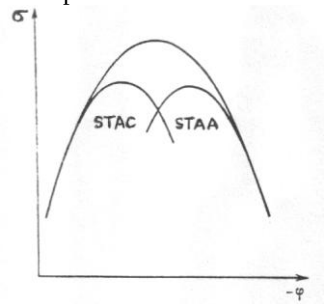


Figura VII-27.- Desplazamiento del punto de carga cero por adsorción de sustancias tensioactivas iónicas.

Este potencial correspondiente al máximo de la curva electrocapilar, es decir, $\rho_s = 0$, se denomina ***punto de carga cero***. La posición del punto de carga cero es determinada por la capacidad de adsorción de los iones presentes en la disolución, así como de las moléculas dipolares de disolvente. En ausencia de un potencial aplicado desde fuera en la divisoria con el agua tiene lugar una adsorción preferente de los iones mercurio Hg^{2+} presentes en la solución que está en equilibrio con el mercurio, y la superficie tiene carga positiva. Para compensar esta carga es necesario aplicar $\varphi < 0$; ésta es la razón de que el potencial del punto de carga cero es negativo. En la región del cátodo (a la derecha del punto de carga cero, o sea, en la zona de potenciales más negativos) la carga de la superficie está condicionada por los electrones llegados del circuito exterior; en la región del ánodo el potencial se genera por los iones mercurio.

La adición de electrólitos inorgánicos conduce al cambio de la forma de la curva electrocapilar. Si el electrolito contiene aniones capaces para una fuerte adsorción (sustancias tensioactivas aniónicas o STAA), en la región del ánodo de la curva electrocapilar la adsorción de aniones da lugar a una disminución de la tensión superficial, mientras que en la región del cátodo no se realiza adsorción de aniones, y la tensión superficial no varía (véase la **Fig. VII-27)**.

El máximo de la curva electrocapilar se desplaza en este caso a la región del cátodo. Cuanto más alta es la capacidad de adsorción de los aniones, tanto más fuerte es la disminución de la tensión superficial en la parte anódica de la curva electrocapilar y tanto más altos son los valores negativos de los potenciales hasta los cuales se manifiesta adsorción (en concordancia con las series liótropas). Es especialmente alta la capacidad de adsorción de los grandes aniones orgánicos de sustancias tensioactivas aniónicas.

Por regla general, los cationes de tamaño menor se adsorben más débilmente y, en consecuencia, influyen más débilmente en la forma de la curva electrocapilar; sin embargo, para las sustancias tensioactivas catiónicas (STAC en la **Fig. VII-27)** sc observa una considerable adsorción y el desplazamiento del máximo de la curva electrocapilar a la región del ánodo.

Las sustancias tensioactivas no iónicas también pueden ejercer una fuerte influencia en la forma de la curva electrocapilar: estas sustancias son susceptibles de adsorberse con potenciales moderados tanto en la rama anódica, como en la catódica de la curva electrocapilar. Para potenciales grandes (tanto positivos, como negativos) las moléculas dipolares de agua son atraídas a la superficie con tanta fuerza que desalojan las moléculas de sustancias tensioactivas no iónicas. Esta es la causa de que las sustancias tensioactivas no iónicas disminuyen la tensión superficial tan sólo en la parte media de la curva electrocapilar. Puesto que sus moléculas poseen momento dipolar, resulta que, dependiendo de la orientación de éste con respecto a la superficie se observa una disminución más fuerte de la tensión superficial ya sea en la región del cátodo (el dipolo está orientado con el polo positivo hacia la superficie), o en la región del ánodo de la curva electrocapilar (**Fig. VII-28**).

La diferenciación de la curva electrocapilar σ vs. φ con respecto a φ, de acuerdo con la ecuación de Lippmann (VII-56) permite determinar la dependencia entre la densidad de la carga y el potencial de la superficie. La segunda derivación da los valores de la capacidad diferencial: esta magnitud puede compararse con los resultados del análisis teórico de la estructura de la doble capa eléctrica, lo que ofrece la posibilidad de sacar conclusiones acerca de la validez de estos modelos y realizar su ulterior precisión.

Es mucho más difícil investigar los fenómenos electrocapilares en el límite de separación de las fases sólida y líquida. Rebínder y Wenstr han demostrado que en este caso se pueden obtener dependencias análogas a las curvas electrocapilares al estudiar la influencia de la carga de la superficie sobre las propiedades mecánicas de los sólidos.

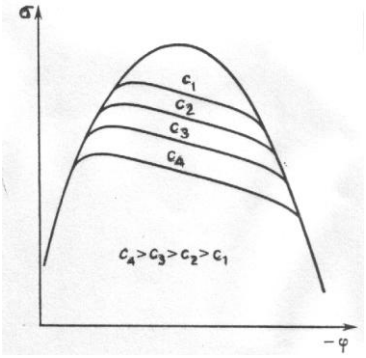


Figura VII-28.-Variación de la forma de la curva electrocapilar en la adsorción de anfifilos no iónicos.

Capítulo VIII

SISTEMAS COLOIDALES LIOFILOS

El análisis termodinámico realizado en el capítulo IV ha permitido destacar dos grandes clases de sistemas dispersos: sistemas ***liófilos*** termodinámicamente estables, y sistemas ***liófobos*** estables tan sólo cinéticamente. Los siguientes capítulos del curso están dedicados al análisis de la estructura y de las condiciones de destrucción y de estabilidad de los sistemas liófilos; ahora bien, en el presente capítulo se examinan las condiciones de formación de los sistemas coloidales liófilos, así como su estructura y propiedades.

La posibilidad de que los sistemas coloidales liófilos existan en equilibrio con las fases macroscópicas, como asimismo la estructura de estos sistemas, son determinadas por la naturaleza de la fase dispersa y por su interacción con el medio de dispersión. Para los sistemas formados por moléculas de estructura simple que no poseen marcada difilia, la aparición de sistemas coloidales de equilibrio se observa sólo en un estrecho intervalo de temperaturas en inmediata proximidad a la temperatura crítica de miscibilidad absoluta de las fases: tal es la naturaleza de las llamadas ***emulsiones críticas***.

La formación de sistemas coloidales liófilos en un amplio intervalo de temperaturas y concentraciones es característica para moléculas de uno de los componentes del sistema con marcada difilia: éste es el caso de sustancias tensioactivas que poseen un grupo polar iónico o no iónico, pero de grandes dimensiones, y una larga cadena hidrocarbonada. ***La capacidnd*** de tales sustancias tensioactivas ***de formar micelas,*** o sea, la capacidad de formar espontáneamente un sistema coloidal disperso en equilibrio constituye la base de su amplio empleo en diversos ámbitos.

1.-Condiciones de formación y de estabilidad termodinámica de los sistemas coloidales liófilos

Los sistemas coloidales liófilos son sistemas ultramicro-heterogéneos que se forman espontáneamente de las fases macroscópicas y son termodinámicamente estables tanto con respecto al agrandamiento de las partículas de la fase dispersa, como con respecto a su desmenuzamiento hasta dimensiones moleculares. Para estos sistemas es característica una distribución de los tamaños de las partículas de equilibrio, que no varía con el tiempo. Como se ha demostrado en el capítulo IV, la formación espontánea de los sistemas coloidales liófilos se debe a que el incremento de energía superficial libre durante el proceso de dispersión de la fase macroscópica se ve compensado por la ganancia de energía libre como consecuencia del aumento de la entropía debido a la incorporación de las partículas aisladas al movimiento browniano. Tal cosa se hace posible cuando el valor de la energía libre interfasial específica no supera la magnitud crítica σ_c determinada por la relación (IV-13), es decir, para la condición:

$$\sigma \leq \sigma_c = \frac{\beta k_B T}{d^2} \qquad \text{(VIII-1)}$$

Se examinará más detalladamente el carácter de equilibrio en un sistema termodinámicamente estable de este tipo sobre la base del análisis de la variación de la energía libre ΔF de un sistema monodisperso ideal de composición constante obtenido por dispersión de un volumen determinado V_1 de la fase continua 1 en otra fase continua 2 (medio de dispersión). Dependiendo del grado de desmenuzamiento (del radio r o del diámetro d de las partículas) varía también el número de partículas N_1 de la fase dispersa que se forma. Para un volumen total constante de material de la fase dispersa es válida la relación

$$V_1 = \frac{4}{3}\pi r^3 N_1 = \frac{\pi d^3 N_1}{6} = \text{constante}$$

De acuerdo con las expresiones (IV-2):

$$W_d = \Delta G_{I \to II} = \alpha \sigma d^2$$

y (IV-11a):

$$\Delta G = \Delta F \approx (4\pi r^2 \sigma - \beta k_B T) N_1 \quad \text{con } \beta = \ln (N_2/N_1)$$

siendo N_1 el número de partículas dispersas y N_2 el de moléculas de solvente, la variación de la energía libre ΔF para este esquema de dispersión (con un sistema monodisperso) se puede escribir aproximadamente como:

$$\Delta F(d) = \alpha d^2 \sigma N_1 - \beta k_B T N_1 = \alpha_1 \frac{V_1 \sigma}{d} - \alpha_2 \frac{V_1 \beta k_B T}{d^3} \qquad \text{(VIII-2)}$$

donde la magnitud ß depende logarítmicamente de la relación del número de moléculas del medio de dispersión N_2 al de partículas coloidales N_1, y los coeficientes numéricos α_1 y α_2 son determinados por la forma de las partículas.

Cuando se analiza la variación de la energía libre de este sistema monodisperso en función del tamaño de las partículas ΔF vs. d, o, lo que es más conveniente, en función del logaritmo del tamaño, es decir, ΔF vs. (log d), es necesario tomar en consideración la influencia del grado de dispersión sobre la magnitud de la energía libre superficial específica (= tensión interfasial) de las partículas de la fase dispersa σ. En el caso más simple en que las dimensiones de las partículas no influyen en el valor de σ, es decir, σ(d) = constante, la curva de dependencia de ΔF con log d sólo existe un máximo (**Fig. VIII-1, curva 1**). Dicho máximo de por sí no representa interés: no puede considerarse como barrera energética real del proceso de dispersión, por cuanto fue obtenido al imponer al sistema una condición esquematizada de dispersión, a saber, la conservación dc su carácter monodisperso. Reviste mayor interés otro punto de la curva ΔF vs. log d, el de su intersección con el eje de abscisas, o sea, $\Delta F = 0$ para $d = d^* = (\beta k_B T/\alpha\sigma)^{1/2}$; la región dispuesta a la derecha de este punto corresponde a estados termodinámicamente desventajosos del sistema, y la región a la izquierda, a los termodinámicamente ventajosos.

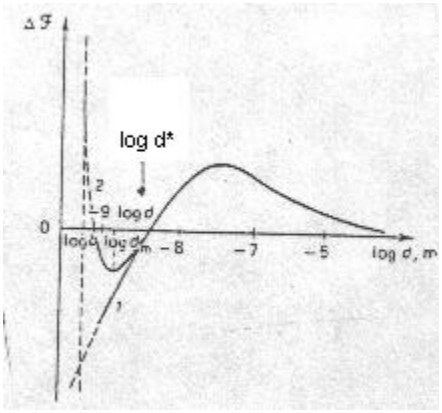


Figura VIII-1.- Variación de la energía libre de Helmholtz de un sistema monodisperso en función del logaritmo del diámetro de las partículas d.

La formación del sistema coloidal disperso en equilibrio que se examina es posible a condición de que el valor de d* se encuentre en aquella zona de dispersión en que el tamaño de las partículas d supera notablemente las dimensiones moleculares b: d >> b, por ejemplo, en la zona d ≥ 5-10b. Entonces, la condición de formación espontánea de un sistema liófilo y de su equilibrio termodinámico con respecto a la fase macroscópica se puede escribir, en el aspecto de criterio formulado por Rebínder y Schukin:

$$RS = \frac{d^*}{b} = \left\lceil \frac{\beta k_B T}{\alpha b^2 \sigma} \right\rceil^{1/2} = \left\lceil \frac{\beta' k_B T}{b^2 \sigma} \right\rceil^{1/2} \gg 1 \qquad \text{(VIII-3)}$$

Este criterio es equivalente a la condición de dispersión espontánea de la fase macroscópica (VIII-1).

De este modo, para valores positivos o suficientemente bajos pero finitos de σ, cuando $\sigma \leq \sigma_c$, o, lo que es lo mismo, para valores del criterio RS ≥ 5 a 10, pueden aparecer espontáneamente, por dispersión de la fase macroscópica, sistemas dispersos liófilos termodinámicamente estables con una concentración considerable de partículas de la fase dispersa, cuyo tamaño supera sustancialmente las dimensiones moleculares. Por ejemplo, es posible la formación de un sistema liófilo que contiene partículas de dimensiones coloidales $d \approx 10^{-8}$ m para un σ de aproximadamente varias centésimas de mJ/m^2 ($mN/m = din/cm = ergios/cm^2$). Puesto que el valor criterial de σ_c depende del tamaño d de las partículas (véase la relación (VIII-1)), la formación de un sistema disperso con dimensiones de las partículas mayores que 10^{-8} m es posible para otros valores de σ más bajos, y viceversa.

Cabe señalar que las evaluaciones dadas se refieren al caso de aparición de sistemas liófilos con una concentración de las partículas de la fase dispersa lo suficientemente pequeña, cuando el número de partículas N_1 es mucho menor que el número de moléculas del medio de dispersión N_2, y el coeficiente β es aproximadamente de 15 a 30. De acuerdo con las relaciones (VIII-1) y (VIII-3), los valores de σ_c y del criterio

RS que determinan las condiciones de equilibrio de los sistemas liófilos y la posibilidad de su aparición espontánea a partir de la fase macroscópica dependen de la magnitud ß, la cual disminuye con el aumento de la concentración de las partículas.

2.-Enfoque cinético de la formación espontánea de un sistema disperso.

La condición de formación espontánea de un sistema disperso liófilo y de su equilibrio con respecto a la fase macroscópica se puede obtener también a partir de consideraciones cinéticas, partiendo de la teoría de las fluctuaciones. Es conveniente analizar este caso tomando como ejemplo la formación de un sistema disperso con un límite fácilmente movible de separación de las fases (líquido-líquido o líquido-vapor). La superficie del líquido no es absolutamente plana: como resultado de las fluctuaciones térmicas, en ésta aparecen las llamadas ondas capilares. Como demostró en 1914 Mandelshtam, cerca de, por ejemplo, la temperatura crítica de mezcla absoluta de dos líquidos, la interfase adquiere una rugosidad netamente marcada, lo que se manifiesta en particular en una intensificación brusca de la dispersión de la luz reflejada por esta superficie (**Fig. VIII-2)**.

Figura VIII-2.- Reflexión de la luz desde la interfase en las proximidades de la temperatura crítica de mezclado.

El trabajo de formación de una "prominencia" unitaria en la superficie por fluctuación (por ejemplo, en forma de semiesfera de radio r) la cual, acto seguido, se aislará como gota individual, es igual, aproximadamente a:

$$W(r) \approx 2\pi r^2\sigma$$

De acuerdo con la teoría general de las fluctuaciones (véase el capítulo V), el valor medio del cuadrado del radio $\langle r^2\rangle$ de estas fluctuaciones se define por la derivada segunda del trabajo de fluctuación con respecto del parámetro fluctuante, es decir, del radio r:

$$\langle r^2\rangle = \frac{k_BT}{d^2W(r)/dr^2} \approx \frac{k_BT}{\pi\sigma} \qquad \text{(VIII-4)}$$

de donde

$$\sigma_c \approx \frac{k_BT}{\pi\langle r^2\rangle} \qquad \text{(VIII-5)}$$

En esencia, la expresión (VIII-5) se asemeja a la (VIII-1) con una precisión hasta el coeficiente numérico: establece la misma relación entre las magnitudes σ_c, k_BT y r. Sin embargo, las evaluaciones de σ_c sobre la base de la ecuación (VIII-5) dan resultados menores debido a que dicha ecuación no tiene en cuenta una serie de otros factores, por ejemplo, el tiempo de espera (frecuencia) de las fluctuaciones de determinadas dimensiones y, en consecuencia, el número (concentración) de tales partículas.

3.-Estabilidad

Para el examen de las condiciones de estabilidad de las partículas coloidales con respecto a su desmenuzamiento hasta tamaños moleculares, es necesario analizar la dependencia de ΔF con d para $d \rightarrow b$. Si el valor del parámetro σ no varía con la variación de d hasta dimensiones moleculares y puede utilizarse, además, para describir el trabajo de dispersión, entonces, desde el punto de vista termodinámico, resulta más ventajosa la dispersión subsiguiente de las partículas hasta moléculas. No obstante, también en este caso, en un sistema real (no monodisperso) pueden producirse, por fluctuación, partículas coloidales dispersas con una determinada distribución de las dimensiones.

La dependencia entre la energía libre y las dimensiones de las partículas (en los sistemas monodispersos examinados) adquiere un aspecto sustancialmente distinto si durante la dispersión se observa un incremento brusco de la energía superficial específica σ. En este caso, en la curva de dependencia de ΔF con d puede aparecer un mínimo para $d_m > b$, que corresponde al tamaño termodinámicamente más estable de las partículas de la fase dispersa (véase la **Fig. VIII-1, curva 2**). La existencia del mínimo significa que, desde el punto de vista termodinámico, resulta más ventajoso el estado del sistema en forma de dispersión

microheterogénea con un tamaño (medio) de las partículas del orden de d_m. Dejando hasta los párrafos ulteriores el análisis de las condiciones y de las causas posibles de este aumento brusco de la magnitud σ durante el desmenuzamiento de las partículas de la fase dispersa, debe hacerse notar, preliminarmente, que en un sistema bicomponente tal posibilidad se ofrece si se tiene una marcada difilia de las moléculas de sustancia de la fase dispersa. Este factor es especialmente característico para los sistemas que contienen sustancias tensioactivas formadoras de micelas (surfactantes). En sistemas multicomponentes, el brusco crecimiento de la energía superficial durante la dispersión, es decir, con el aumento de la superficie específica de la interfase, puede relacionarse con la disminución de la adsorción de las sustancias tensioactivas si su contenido en el sistema es limitado.

4.-Emulsiones críticas como sistemas coloidales liófilos

Las propiedades peculiares de la materia en estado crítico, cerca de la temperatura T_c de mezclado completo de dos fases en los sistemas líquido - vapor y líquido - líquido han atraído el interés de los científicos hace mucho. Una fuerte dispersión de la luz en tales sistemas sugirió la idea de que para éstos era característica una estructura coloidal. Las premisas teóricas de existencia de sistemas bifásicos termodinámicamente estables (emulsiones críticas) a temperaturas un poco inferiores a T_c fueron analizadas por primera vez por Volmer. Éste sugirió que el sistema crítico representa una solución coloidal *sui géneris* que, a diferencia de la total desintegración de una solución verdadera, se caracteriza por una distribución determinada de las dimensiones de las microgotas de la fase dispersa. Utilizando para el análisis del sistema crítico relaciones termodinámicas ordinarias de las soluciones verdaderas. Volmer obtuvo una función exponencial de distribución del número de gotas de la fase dispersa en función de las dimensiones n(r):

$$n(r) \propto r^x \exp\left(-\frac{4\pi r^2 \sigma}{k_B T}\right) \qquad \text{(VIII-6)}$$

donde el exponente de la potencia x, dependiendo del esquema examinado, puede variar dentro de límites amplios (por ejemplo, desde 2 hasta 12) lo cual, desde luego, no ejerce en principio influencia sobre los resultados. Más tarde fueron enunciadas ideas similares acerca de la naturaleza de la estabilidad de las emulsiones críticas en tanto sistemas microheterogéneos, en los trabajos de Frenkel, Bond, Mayer y Rice. A este enfoque le corresponde la teoría desarrollada por Rebínder y Schukin sobre la base de la consideración de las variaciones de la entropía del sistema, en los sistemas dispersos coloidales termodinámicamente estables que se forman como resultado de dispersión espontánea para valores positivos lo suficientemente pequeños de σ (véase el capítulo IV).

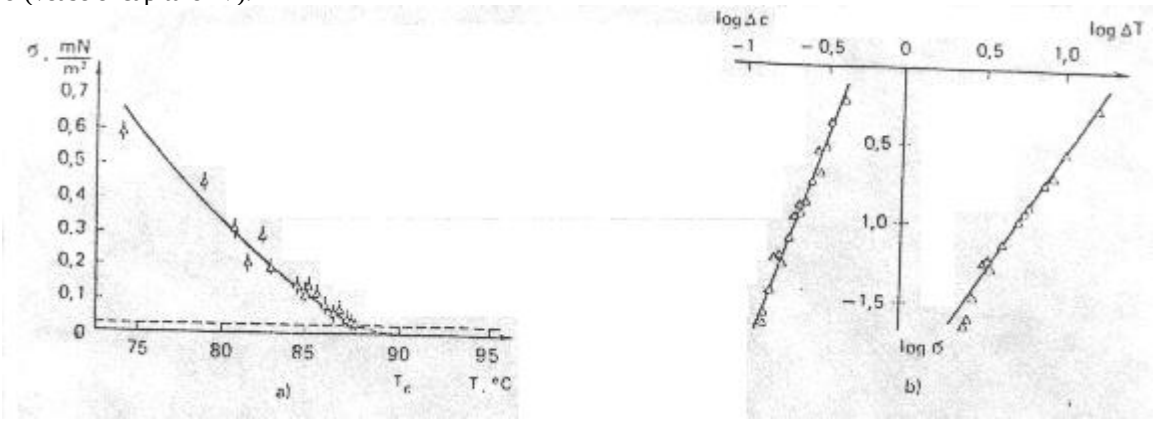


Figura VIII-3.-Variación de la tensión interfasial σ con la temperatura (a); y del logaritmo de σ vs. log ΔT (b) en el sistema tricosano-oxiquinolina.

Se examinará ahora la formación de los sistemas críticos en el ejemplo de emulsiones críticas, con los datos de Schukin y Kochánova y col.. En sistemas bicomponentes, tales como tricosano - oxiquinolina, existe un punto crítico superior que corresponde a un valor determinado de la temperatura y de la composición del sistema. En este caso, el acercamiento al estado crítico por parte del sistema bifásico puede efectuarse mediante la variación de la temperatura del sistema, cuya composición es cercana a la crítica. El parámetro que caracteriza la desviación del sistema con respecto al estado crítico puede ser la diferencia entre la temperatura crítica T_c y la del experimento T: $\Delta T = T_c - T$, o la diferencia de composiciones de las fases Δc.

A medida que aumenta la temperatura del sistema acercándose a T_c, tiene lugar una disminución del valor de la tensión superficial σ en el límite de las fases coexistentes (líquido I - líquido II). En la **Fig. VIII-3a**

se representa la dependencia de σ con T obtenida experimentalmente para el sistema tricosano - oxiquinolina; en la **Fig. VIII-33b** dichos datos se representan en coordenadas logarítmicas log σ vs. log ΔT y log σ vs. log Δc. El carácter lineal nítidamente expresado de la dependencia del log σ con log ΔT permite evaluar por medio de extrapolación el valor de σ también a temperaturas muy próximas a T_c, o sea, en la región en que es difícil realizar experimentalmente mediciones directas de la tensión interfacial sumamente pequeña. Al acercarse a la temperatura crítica el valor de σ es de centésimas de mJ/m^2 o menor.

Paralelamente con la medición de la tensión interfacial se llevaron a cabo investigaciones de la estabilidad de las emulsiones en función de la temperatura; esta estabilidad se evaluó por el "tiempo de vida" de la emulsión t_p (**Fig. VIII-4)**.

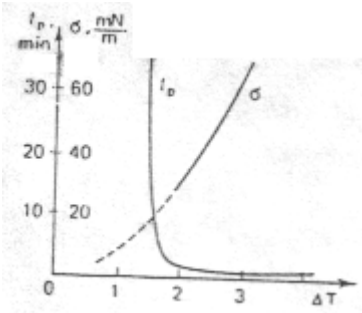


Figura VIII-4.- Tensión interfasial (σ) en el límite entre dos líquidos y estabilidad de la emulsión (t_p) en función de la temperatura.

Estas investigaciones experimentales demostraron que para sistemas con una composición próxima a la crítica, la estabilidad de las emulsiones (de alta concentración) crece bruscamente y llega a ser ilimitadamente alta cuando el valor de la tensión superficial σ llega a ser, precisamente, de varios centésimos de mJ/m^2, en concordancia con las evaluaciones teóricas mencionadas con anterioridad.

En coordenadas temperatura - composición, la zona de existencia de tales emulsiones criticas tiene la forma de una estrecha *"hoz"* en las proximidades de T_c (**Fig. VIII-5**). Por encima, esta zona de sistemas de emulsión estables está limitada por la curva I de ***solubilidad molecular*** de los líquidos, y por debajo, por la curva II que se debe considerar como límite de ***solubilidad coloidal***. La estructura del sistema en el interior de la hoz queda estable tanto si este sistema se forma por enfriamiento de la disolución homogénea (durante una transición "de arriba abajo"), como del calentamiento por el lado de la zona heterogénea (bifásica) ("de abajo arriba"). Una parte de la hoz, más rica en líquido polar, corresponde a la emulsión directa de hidrocarburo en oxiquinolina saturada de este hidrocarburo como medio de dispersión; otra parte de la hoz corresponde a una emulsión inversa con la fase hidrocarbonada saturada de oxiquinolina como medio de dispersión.

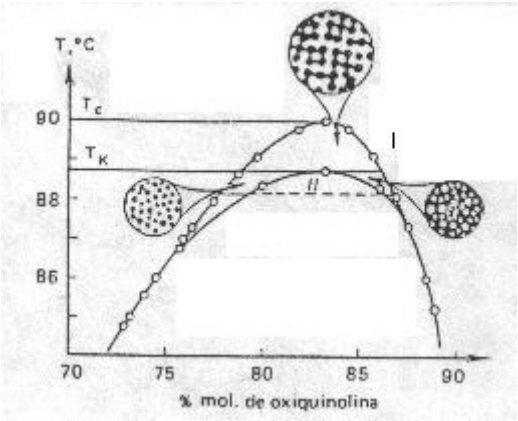


Figura VIII-5.- Diagrama de estado y esquema de la estructura en el sistema tricosano -oxiquinolina.

En cierta región de temperaturas (entre T_k y T_c) estas dos emulsiones coexisten simultáneamente, observándose aquí una transición ininterrumpida entre la emulsión directa y la inversa (para $T > T_c$ tiene lugar una transición ininterrumpida "habitual" entre dos disoluciones homogéneas). La determinación del tamaño de las partículas en las emulsiones críticas es un problema sumamente complicado, en particular, debido a su alta concentración; a pesar de ello tales investigaciones se han realizado (por el método de dispersión de la luz), dando como evaluación de las dimensiones eficaces de las microgotas valores del orden de varios centenares de Å. Las consideraciones expuestas antes son válidas también para los sistemas de tres componentes, en los cuales dos de los tres componentes no se mezclan, pero cada uno de los mismos, formando pareja con el tercero,

posee solubilidad ilimitada. En tales sistemas tricomponentes existe la línea de estados críticos que corresponde a la dependencia entre la composición crítica y la temperatura. En este caso, el acercamiento al estado crítico por parte del sistema bifásico puede efectuarse tanto mediante la variación de la temperatura, como debido al cambio o de la composición del sistema. Como parámetro que caracteriza la desviación del sistema con respecto al estado crítico, además de ΔT, puede también usarse la longitud de la línea de conexión *l* que refleja la diferencia de las composiciones de las fases coexistentes en el diagrama de estado triangular (**Fig. VIII-6a**). La condición de acercamiento al punto crítico de mezcla en el sistema de dos componentes $\Delta T \rightarrow 0$, cuando se examina la sección isotérmica del sistema de tres componentes, corresponde a $l \rightarrow 0$. En la **Fig. VIII-6b** se representan los resultados de medición de σ en el límite de las fases coexistentes de equilibrio en el sistema agua - heptano - alcohol butílico terciario a 20 ºC en función del valor de la línea de conexión *l*. En el intervalo de valores de *l* desde 0,999 hasta 0,181 en fracción molar, el valor de σ disminuye en tres órdenes: al introducir en el sistema agua - heptano 0,183 partes molares de terc-butanol (l = 0,181), los valores de σ en el límite interfasial disminuyen desde 50,8 hasta 0,01 mN/m. En este caso, la disminución inicial de σ hasta aproximadamente 2 mJ/m^2, corresponde al aumento de la adsorción del butanol hasta un valor próximo a la magnitud $\Gamma_{máx}$. La subsiguiente caída de σ hasta valores sumamente pequeños (llegando hasta cero) está relacionada con el crecimiento del papel homogeneizante del terc-butanol, es decir, con el incremento de la solubilidad mutua de las fases. Para valores tan pequeños de σ el límite macroscópico de la superficie de separación de las fases se hace inestable: se inicia un proceso de emulsificación espontánea.

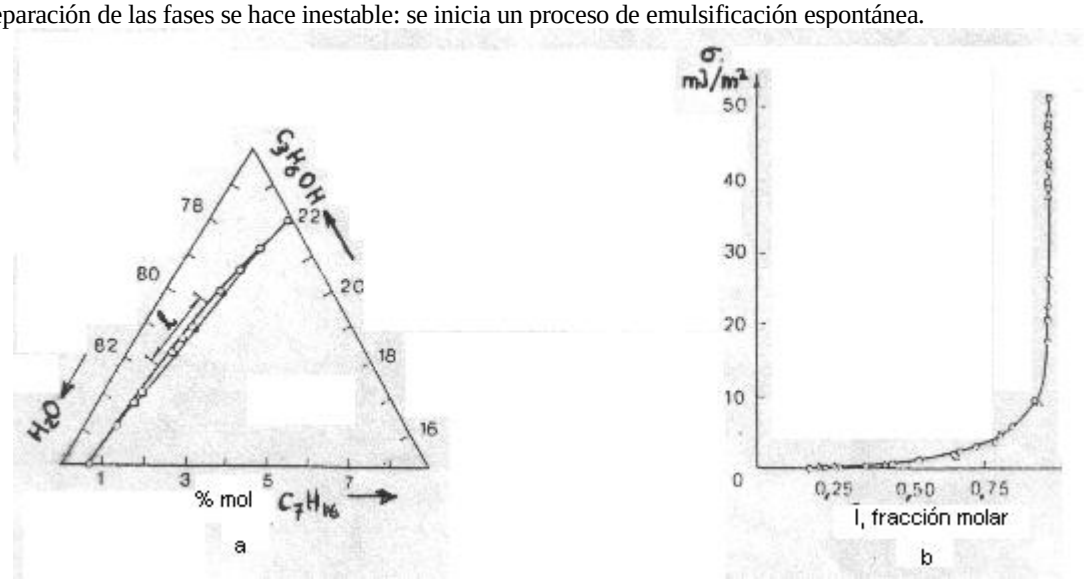


Figura VIII-6.-Diagrama de estado (a) del sistema trifásico agua-heptano-terc-butanol, y (b) dependencia de la tensión interfasial en el límite agua-heptano con respecto a la línea de conexión.

5.-Formación de micelas en las soluciones de sustancias tensoactivas

Los representantes típicos de los sistemas dispersos liófilos son las dispersiones micelares de sustancias tensioactivas, en las cuales a la par de moléculas individuales están presentes partículas coloidales ***(micelas)***, o sea, agrupaciones de moléculas de las sustancias tensioactivas (surfactantes), con un grado de asociación (número de moléculas en la micela) bastante grande: n = 20 a 100 y aún mayores. Durante la formación de tales micelas (esféricas) en un solvente polar - generalmente agua - las cadenas hidrocarbonadas de las moléculas de sustancias tensioactivas se unen en un núcleo hidrocarbonado compacto, con los grupos polares hidratados orientados hacia el lado de la fase acuosa, formando una envoltura hidrófila (**Fig. VIII-7**). Debido al carácter hidrófilo de la envoltura exterior que apantalla el núcleo hidrocarbonado contra el contacto con el agua, la tensión superficial en el límite micela- medio resulta rebajada hasta valores de $\sigma \leq \sigma_c$, lo que precisamente produce la estabilidad termodinámica de los sistemas micelares con respecto a la fase macroscópica de las sustancias tensioactivas.

Las dispersiones de micelas termodinámicamente estables pueden formarse, en determinadas condiciones, *vía* dispersión espontánea de la fase macroscópica de las sustancias tensioactivas (cristalina o líquida). Y aunque el estado de la sustancia en la micela no siempre es por completo equivalente a la fase macroscópica, el grado suficientemente alto de asociación de las moléculas en las micelas permite considerarlas como partículas de una fase distinta en comparación con la solución molecular. Las dispersiones micelares de sustancias tensioactivas muestran propiedades inherentes a los sistemas dispersos coloidales: dispersión de la luz, viscosidad elevada, etc.

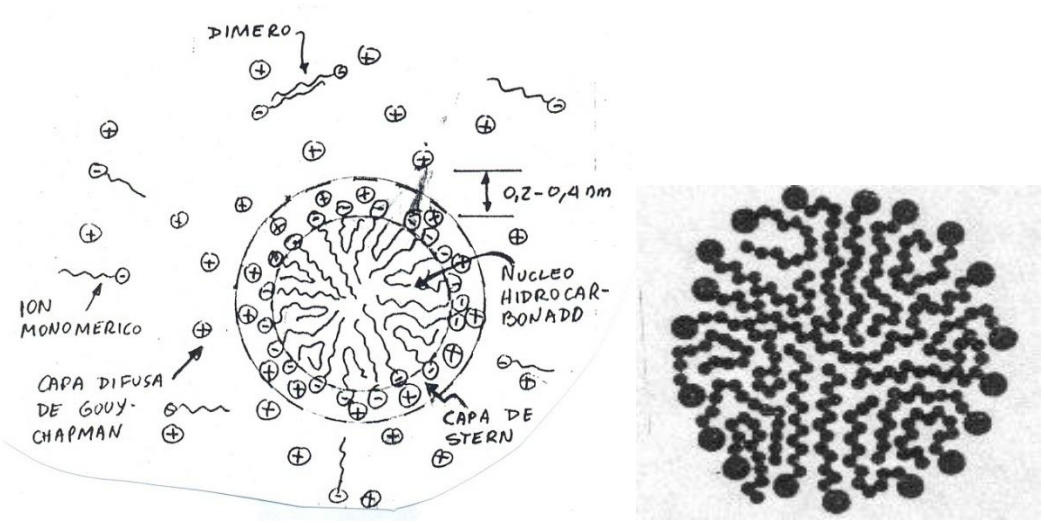


Figura VIII-7.-Representación esquemática de una micela de surfactante en agua.

No todas las sustancias tensioactivas poseen la capacidad de formar micelas, sino solamente aquellas que tienen relaciones óptimas entre las partes hidrófoba (radical hidrocarbonado) e hidrófila (grupo polar) lo que se determina por la magnitud del ***balance hidrófilo-lipófilo*** **(HLB)** (véase el **capítulo X, § 3**). A las sustancias tensioactivas formadoras de micelas (***surfactantes***, apócopecastellanizado de "*surface active agents*" = "*surfactants*") pertenecen sales sódicas, potásicas y amónicas de ácidos grasos con longitud de la cadena C_{12} a C_{20}, alquilsulfatos, alquilbenzosulfonatos y otras sustancias tensioactivas sintéticas iónicas y no iónicas. Para estas sustancias la verdadera solubilidad, es decir, la concentración de equilibrio de la sustancia que se encuentra en solución acuosa en forma molecular (o iónica), no es grande, siendo para las sustancias tensioactivas iónicas centésimos o milésimos de mol/L), y para las no iónicas puede ser todavía en uno o dos órdenes inferior.

En la propensión de las sustancias tensioactivas para formar sistemas micelares una función fundamental la desempeña la capacidad de los grupos polares de apantallar el núcleo hidrocarbonado contra el contacto con el agua. Esta capacidad es determinada no solamente por las dimensiones propias de los grupos polares, sino también por su naturaleza (iónica, no iónica) y el carácter de la interacción con el solvente, en particular, por la capacidad de hidratarse. Con la disminución del grado de asociación n disminuyen también las dimensiones de las micelas y, respectivamente, aumenta la proporción de la sustancia en la superficie de separación de la micela con la solución, debido a lo cual debe disminuir el grado de apantallamiento del núcleo hidrocarbonado por los grupos polares. En otras palabras, al desmenuzamiento de las micelas le corresponde un brusco incremento del valor eficaz de σ a medida que disminuye su radio r. Por esta razón, desde el punto de vista termodinámico, es más ventajosa la existencia de micelas de forma esférica con cierto grado óptimo de asociación de moléculas, de ordinario, un grado tal que corresponda a partículas de dimensiones coloidales con radio r próximo a la longitud de la cadena hidrocarbonada l_{molec}. Por ejemplo, el diámetro de las micelas estables de oleato de sodio es de aproximadamente 5 nm, lo que corresponde a un grado de asociación de las moléculas n del orden de varias decenas.

La formación de micelas con grados de asociación n mucho mayores (con $r > l_{molec}$) conservando la forma esférica, es termodinámicamente desventajosa, por cuanto debe acompañarse de la incorporación de grupos polares al volumen de la micela. Como resultado, el grado de asociación de las moléculas en las micelas crece no por del aumento de las dimensiones de micelas esféricas, sino mediante un cambio de su forma: transición a una estructura asimétrica (varillas o discos).

6.-La concentración micelar crítica

La formación en un medio de dispersión de partículas coloidales -micelas de surfactantes- corresponde a un cambio cualitativo del sistema: la transición de un sistema macroheterogéneo o homogéneo a un sistema disperso coloidal microheterogéneo. Esta transformación es resultado de la dispersión espontánea de la fase macroscópica o mediante la unificación (condensación) espontánea de moléculas individuales cuando aumenta el contenido en la solución de sustancias tensioactivas. Este cambio cualitativo viene acompañado de una variación brusca -registrada experimentalmente- de las propiedades fisicoquímicas del sistema y que se manifiesta, en la mayoría de los casos, por la aparición de inflexiones características en las curvas de variación de diversos parámetros fisicoquímicos con la concentración de las sustancias tensioactivas.

Cuando el contenido de sustancias tensioactivas en la disolución crece por encima de cierta concentración crítica c_c, se observa un incremento considerable de la dispersión de la luz, lo que señala la

aparición de una nueva fase dispersa coloidal; las isotermas de tensión superficial, en lugar de su marcha suave ordinaria descrita por la ecuación de Szyszkowski, muestran una inflexión para $c = c_c$, y con un ulterior crecimiento de la concentración por encima de c_c, los valores de σ se mantienen, prácticamente, invariables (**Fig. VIII-8**). De forma análoga, para $c = c_c$, aparece también una inflexión en las curvas de la conductividad eléctrica específica y equivalente (Λ) de las soluciones de sustancias tensioactivas iónicas en función de la concentración (**Fig. VIlI-9**), etc. La concentración c_c, por encima de la cual comienza la formación de micelas (se forma cierta cantidad de micelas que se registran experimentalmente) lleva el nombre de ***concentración critica de formación de micelas o concentración micelar crítica*** **(cmc o CMC)**. Un cambio brusco de las propiedades del sistema sustancia tensioactiva - agua cerca de esta concentración crítica da la posibilidad de determinar con gran precisión - basándose en los puntos de inflexión de las dependencias con respecto a la concentración de muchas propiedades fisicoquímicas- los valores de cmc.

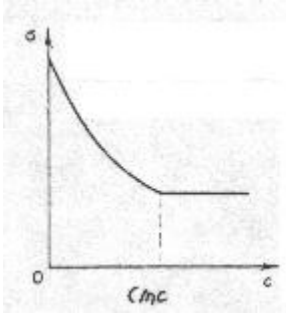


Figura VIII.-8.- Isoterma de tensión superficial para soluciones de surfactantes en función de la concentración.

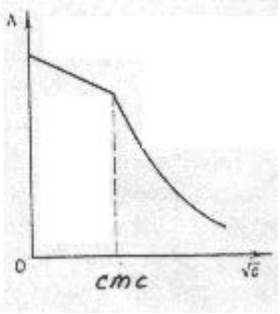


Figura VIII-9.-Variación de la conductividad equivalente de surfactantes iónicos en función de la concentración.

En este análisis de la formación de micelas se verán, preferentemente, aquellas regularidades de este proceso que son comunes para las sustancias tensioactivas iónicas y no iónicas. La capacidad de las sustancias tensioactivas iónicas de disociarse en un medio acuoso implica la aparición de una carga en la superficie de la micela y, con ello, produce una serie de rasgos específicos de los sistemas que contienen dichas sustancias iónicas.

7.-Termodinámica de formación de micelas

En los sistemas termodinámicamente estables que contienen sustancias tensioactivas (STA) formadoras de micelas (surfactantes) existe un equilibrio de la fase dispersa -micelas- con el surfactante molecularmente disuelto. y en condiciones de saturación, también con la fase macroscópica cristalina.

El equilibrio entre las micelas que contienen n moléculas de surfactante y el surfactante molecularmente disuelto, puede describirse, con cierta aproximación, a semejanza de una reacción química:

$$n[STA] = (STA)_n$$

En este caso, de acuerdo con la ley de acción de masas, se tiene:

$$K_{mic} = \frac{n_{mic}/N_A}{(c_{moléc})^n} \qquad \text{(VIII-7)}$$

donde n_{mic} es la concentración de las micelas, en número de micelas/m^3, $c_{moléc}$, la concentración del surfactante molecularmente disuelto en mol/m^3, y K_{mic}, la constante de equilibrio del proceso de formación de las micelas.

Para sustancias tensioactivas iónicas 1:1 es más correcto describir la formación de micelas con el grado de asociación n y la carga efectiva de la micela q (en unidades e) valiéndose de la relación del tipo:

$$K_{mic} = \frac{n_{mic}/N_A}{(c_{moléc})^n (c_i)^q} \qquad \text{(VIII-7)}$$

donde c_i es la concentración de los contraiones en el sistema, y e, la carga del electrón.

Puesto que la concentración micelar crítica (cmc) corresponde a cierto valor concreto de n_{mic} determinado por la precisión de los métodos experimentales, la expresión (VIII-7a) da la siguiente dependencia entre c_c = cmc y la concentración de un electrolito agregado que tiene el mismo contraión que la molécula del surfactante:

$$\log cmc = k_1 - k_2 \log c_i \qquad \text{(VIII-8)}$$

donde $k_1 = (1/n)\log (n_{mic}/N_A K_{mic})$ y $k_2 = q/n$ es el grado de disociación de los grupos iónicos de la micela. Esta expresión puede obtenerse también del análisis del trabajo de carga de las micelas.

Las investigaciones experimentales demuestran que el grado de asociación de las moléculas de sustancias tensioactivas en las micelas, como se ha señalado antes, crece con el aumento de la longitud de la cadena. Por consiguiente, la dependencia de n_{mic} con c_o (c_o es la concentración total de la sustancia tensioactiva en el sistema) representa una parábola de grado muy alto, de modo que ésta puede considerarse como una curva con una inflexión correspondiente a la cmc (**Fig. VIII-10**).

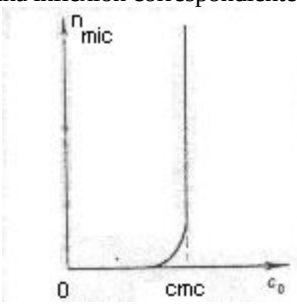


Figura VIII-10.-Concentración de micelas en número (n_{mic}) en función de la concentración total de surfactante c_o en el sistema.

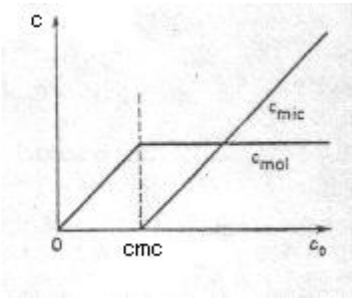


Figura VIII-11.- Variación del contenido de surfactante en forma molecular (c_{mol}) y micelar (c_{mic}) al aumentar la concentración total de surfactante c_o en el sistema.

Para concentraciones totales pequeñas de surfactante en el sistema $c_o < cmc$ toda la masa de la sustancia tensioactiva se encuentra en estado molecular disuelto y, prácticamente, en el sistema no hay micelas (**Fig. VIII-11**). Cuando se alcanza la concentración micelar crítica, en una zona estrecha cerca de cmc comienza la formación de micelas, de modo que, prácticamente, toda la sustancia introducida posteriormente pasa al estado micelar aumentando la concentración de micelas:

$$c_{mic} = c_o - c_{molec} = n.n_{mic}/N_A$$

(véase la **Fig. VIII-11**), mientras que la concentración de la sustancia molecularmente disuelta queda casi invariable: $c_{molec} \approx const = cmc$ (esto es cierto en algunos casos, pero no en otros); tampoco varía, en la práctica, el potencial químico de las moléculas de surfactante en el sistema.

Puesto que el valor de σ es determinado por la concentración de la sustancia tensoactiva en forma molecular, cuando $c_o > cmc$, σ permanece prácticamente invariable . De acuerdo con la ecuación de Gibbs

$$d\sigma = -\Gamma d\mu$$

la condición σ = constante corresponde a la independencia del potencial químico de la concentración cuando $c_o > cmc$ ($d\mu = 0$).

La cantidad de sustancia en forma micelar $c_{mic} = nn_{mic}/N_A$ puede superar en varios órdenes de magnitud su cantidad en forma de solución molecular. Debido a ello las micelas son un "depósito" *sui géneris* para mantener la constancia de la concentración (y el potencial químico) de la sustancia tensoactiva en la solución durante su consumo, por ejemplo, en los procesos de estabilización de soles, suspensiones y emulsiones, durante la utilización de las sustancias tensioactivas como componentes de detergentes, etc. (véase el capítulo X).

La combinación de una alta actividad superficial y de la posibilidad de obtener soluciones con un contenido grande de sustancias tensioactivas gracias a las micelas (a pesar de la baja solubilidad verdadera) es lo que permite, precisamente, el amplio empleo de las sustancias tensioactivas formadoras de micelas (surfactantes) en las más diversas ramas de la técnica y la economía.

8.-Entalpía de micelización

La variación de la cmc con la temperatura proporciona datos importantes acerca de la naturaleza de los procesos de formación de micelas. Cabe recordar que la cmc corresponde a la existencia del equilibrio termodinámico entre micelas y moléculas, con la particularidad de que la cmc corresponde a aquella concentración de la verdadera disolución, $c_{moléc} = c_c$, para la cual aparece un número determinado y experimentalmente detectable de micelas por unidad de volumen n_{mic}. Si se admite que tanto esta concentración

fija de las micelas n_{mic} como el grado de asociación de las micelas n en la zona de la cmc quedan aproximadamente constantes en cierto intervalo de temperaturas, siendo el coeficiente de actividad de la solución molecular igual a la unidad, entonces, de acuerdo con los principios de la termodinámica, para la entalpía de la formación de micelas ΔH_{mic}, se puede escribir:

$$\Delta H_{mic} = - RT^2 n . \frac{d \ln c_c}{dT} \qquad \text{(VIII-9)}$$

Las numerosas investigaciones experimentales del proceso de micelización de una serie de sustancias tensioactivas demostraron que los valores de ΔH_{mic} son habitualmente pequeños y pueden ser positivos. Como quiera que el proceso espontáneo viene acompañado de disminución de la energía libre del sistema, resulta que los valores pequeños, sin hablar ya de los positivos, de ΔH_{mic} permiten concluir que el papel determinante en el proceso espontáneo de formación de micelas son las variaciones de la entropía. Estas variaciones están principalmente relacionadas con las particularidades de la estructura del solvente: el agua (véase el capítulo II).

La fuerza motriz de la formación de micelas, o sea, de la agregación de los radicales hidrocarbonados al núcleo de una micela (al igual que de la salida de las moléculas de sustancia tensioactiva del agua a la capa superficial durante la adsorción en el límite solución acuosa - aire o solución acuosa - hidrocarburo) es el aumento de la entropía del sistema en su totalidad, causada por la destrucción de las estructuras del tipo de "iceberg" del agua. Tales estructuras existen alrededor de los radicales cuando las moléculas de surfactante se encuentran en la solución.

9.-Punto de Krafft

Las investigaciones de las dispersiones acuosas de surfactantes demostraron que la formación de micelas tanto por condensación de las moléculas en micelas, como por dispersión de la fase macroscópica, puede efectuarse tan sólo por encima de cierta temperatura T_k que lleva el nombre de ***punto de Krafft*** (**Fig. VIII-12**).

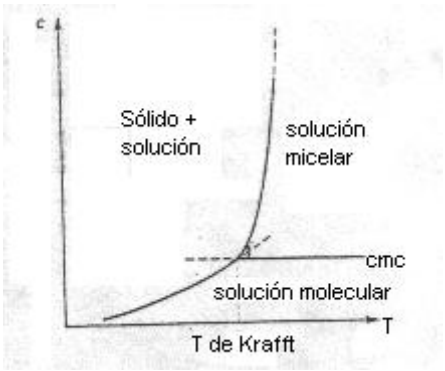


Figura VIII-12.- Diagrama de estado de un sistema agua-surfactante en las inmediaciones del punto de Krafft.

Por debajo de la temperatura T_k la solubilidad de las sustancias tensioactivas es pequeña y resulta menor que la cmc. En esta región de temperaturas existe un equilibrio entre los cristales (hidratos cristalinos) de jabón y la solución verdadera de sustancia tensioactiva cuya concentración aumenta a medida que se eleva la temperatura. Esta es la razón de que en las soluciones de sustancias tensioactivas para las cuales el punto de Krafft se encuentra en la zona de temperaturas elevadas (por encima de 50 - 80 ºC) en condiciones ordinarias no se observa la formación de micelas.

Como resultado de la formación de micelas la concentración total de las sustancias tensioactivas se acrecienta bruscamente. Puesto que la solubilidad verdadera (molecular) de las sustancias tensioactivas es determinada por el valor de la concentración micelar crítica (cmc) que prácticamente no varía, el aumento del contenido de sustancia tensioactiva en la disolución, como se ha visto, se debe al incremento del número de micelas. En este caso, la solubilidad micelar aumenta bruscamente con la temperatura. Por esta causa, cerca del punto de Krafft es posible una transición continua desde el solvente puro y la solución verdadera hacia la micelar y, pasando por el sistema micelar, hacia sistemas cristalinos líquidos de distinto tipo y los cristales hinchados de sustancias tensioactivas.

Al igual que para las sustancias tensioactivas "ordinarias", con el alargamiento de la cadena hidrocarbonada en un grupo CH_2 (véase el capítulo II), la solubilidad molecular de los surfactantes disminuye, mientras que su actividad superficial aumenta de 3 a 3,5 veces. Puesto que en las cercanías del punto de Krafft el valor de la concentración micelar crítica se diferencia poco de la solubilidad molecular, en una serie homóloga

dada la cmc disminuye también de 3 a 3,5 veces, aproximadamente, al pasar a cada homólogo siguiente. Para los surfactantes, al igual que para las sustancias tensioactivas "ordinarias", la máxima disminución posible de la tensión superficial solución acuosa - aire dentro de una serie homóloga dada resulta prácticamente constante.

10.-Dificultad de formación de agregados submicelares

Para todas las sustancias formadoras de micelas la concentración micelar crítica se encuentra en la región de valores pequeños (de 10^{-5} a 10^{-2} mol/L), es decir, al equilibrio micelas -solución le corresponden concentraciones bajas de las soluciones moleculares. Como se ha señalado en el punto 1, este hecho evidencia que la existencia de partículas con dimensiones d diferentes de las de las micelas d_m es desventajosa desde el punto de vista termodinámico. En otras palabras, la transición desde partículas con dimensiones d hacia partículas con $d < d_m$ es acompañada de un incremento de la energía libre del sistema, y en la curva de dependencia de ΔF con log d, para $d = d_m$, se tiene un mínimo situado en la zona de dispersión coloidal (véase la **Fig. VIII-1)**.

De acuerdo con lo expuesto en el punto 1 el aumento de ΔF para $d < d_m$ puede determinarse por el brusco crecimiento de la tensión superficial cuando $d \rightarrow b$ (b corresponde a las dimensiones moleculares). Teniendo en cuenta la asimetría de la estructura de las moléculas de sustancias tensioactivas se puede, de acuerdo con las ideas desarrolladas por Reich, evaluar con aproximación el aumento de la tensión superficial en el límite de las micelas esféricas con la solución cuando su tamaño disminuye. Se inserta el esquema de tal cálculo propuesto por A.V. Pertsov.

Supóngase que cada grupo polar es capaz de "apantallar" el núcleo hidrocarbonado contra el contacto con el agua en un área determinada a_{gp} cuya magnitud depende no solamente de las dimensiones propias del grupo polar, sino también del carácter de su interacción con el solvente (hidratación). El valor de σ en el límite micela-medio se determinará por el grado de apantallamiento del núcleo hidrocarbonado: es tanto mayor cuanto menor es el grado de apantallamiento. Si se admite que el núcleo hidrocarbonado de la micela tiene densidad similar a la fase en volumen del hidrocarburo correspondiente, entonces una micela esférica con un radio del núcleo igual a r_1 contiene $n = 4\pi r_1^3 N_A 3V_1$ moléculas (y la misma cantidad de grupos polares), siendo n el grado de asociación de las moléculas en la micela, y V_1 el volumen molar del hidrocarburo correspondiente. En este caso, la porción de superficie de la micela en la cual la parte hidrocarbonada está apantallada contra el contacto con el agua será

$$\frac{n a_{gp}}{A_1} \approx \frac{4\pi r_1^3 N_A a_{gp}}{3V_1 4\pi r_1^2} = \frac{r_1 a_{gp} N_A}{3V_1}$$

(A_1 es la superficie total de la micela esférica de radio r_1) y disminuirá con la disminución de las dimensiones de la micela. De aquí se puede apreciar en qué medida debe crecer el valor de σ con la disminución de r_1. Supongamos que la magnitud de σ de la parte no apantallada de la superficie se aproxima al valor de la tensión interfacial en el límite hidrocarburo-agua ($\sigma_o \approx 30$ a 50 mJ/m^2) y en la parte "apantallada" es mucho menor que este valor. Entonces, el valor eficaz (medio) de la energía superficial específica de la partícula σ_{mic} es igual a

$$\sigma_{mic} \approx \sigma_o \left[1 - \frac{r_1 a_{gp} N_A}{3V_1} \right] \qquad \text{(VIII-10)}$$

y con la disminución de las dimensiones de las partículas puede aumentar bruscamente desde valores pequeños (por ejemplo, centésimas de mJ/m^2 para los sistemas termodinámicamente estables) hasta magnitudes conmensurables con σ_o, o sea, hasta decenas de mJ/m^2.

11.-Estructura química y capacidad de formar micelas

Respectivamente, poseen la capacidad de formar micelas las sustancias tensioactivas que, a la par de un radical hidrófobo bien desarrollado tienen un fuerte grupo polar o varios grupos polares susceptibles de apantallar el núcleo hidrocarbonado en un área a_{gp} lo suficientemente grande. En este sentido, son fuertes los grupos polares de las sustancias tensioactivas iónicas, por ejemplo, tales como $-COO^-$, $-SO_3^-$, $-OSO_3^-$ $-NH_3^+$, que debido a su fuerte capacidad de hidratación poseen también una gran capacidad de apantallamiento. Entre las sustancias tensioactivas no iónicas son propensas a la formación de micelas aquéllas cuyas moléculas contienen un número considerable de grupos polares (sustancias polioxietiladas, derivados de los sacáridos, glucósidos, etc.). Las sustancias tensioactivas no iónicas con un pequeño grupo polar -alcoholes de la serie grasa- son incapaces de formar dispersiones micelares. Las pequeñas dimensiones del grupo -OH y su capacidad de hidratación relativamente débil hacen imposible el apantallamiento necesario de la superficie del

núcleo hidrocarbonado, y como resultado los alcoholes son incapaces de formar micelas. La energía superficial de las micelas de las sustancias tensioactivas se ha examinado en los trabajos de Tanford, Ruckenstein y otros.

12.-Punto de enturbiamiento

Para muchas sustancias tensioactivas no iónicas que son líquidos, no existe el punto de Krafft. Para éstas es más característico otro límite de temperatura: ***el punto de enturbiamiento o punto de nube.*** Aquí aparece un enturbiamiento intenso al aumentar la temperatura, que está relacionado con el aumento del tamaño de las micelas y con la estratificación del sistema en dos fases debido a la deshidratación de los grupos polares de las micelas a temperaturas elevadas.

13.-Dispersiones concentradas de surfactantes.

14.-Micelas anisométricas

En un amplio intervalo de concentraciones por encima de la concentración micelar crítica (cmc) las moléculas de sustancias tensioactivas se agregan en micelas esféricas: las llamadas ***micelas de Hartley***.

En este caso, el núcleo hidrocarbonado de la micela es líquido, aunque se diferencia del estado líquido de la fase en volumen del hidrocarburo correspondiente, por ejemplo, de las gotas de emulsión. El núcleo se encuentra en estado semejante a líquido. Apoyan lo dicho la formación de micelas mixtas con diferentes aditivos (incluso para diferencias considerables en las dimensiones de las moléculas que forman tales micelas), así como la disolución de hidrocarburos líquidos insolubles en agua en los núcleos hidrófobos de las micelas, o sea, el fenómeno de solubilización (véase el punto 18).

A medida que crece el contenido de surfactante en la solución, para c_o > cmc, además de aumentar la concentración de las micelas esféricas tiene lugar, paulatinamente, un cambio de su forma; las micelas esféricas se transforman en anisométricas elipsoidales y cilíndricas, y, después, en micelas en forma de bastón, en forma de cinta y laminares con asimetría bien marcada; en estas micelas las cadenas hidrocarbonadas se disponen de modo cada vez más ordenado (paralelamente entre si). En este caso, a cada valor de la concentración corresponde el equilibrio termodinámico:

micelas	→	micelas	→	micelas
esféricas	←	anisométricas	←	en forma de cinta

La aparición de partículas coloidales anisométricas en la solución (**Figura VIII-13**), cuya existencia sugirió por primera vez McBain, se registra experimentalmente por una serie de métodos: ópticos, roentgenográficos y reológicos. Así, por ejemplo, durante el flujo de las soluciones de sustancias tensioactivas que contienen ***micelas de MeBain*** se observan desviaciones con respecto a la ecuación de Newton (véase el capítulo XI). La estructura de las micelas en forma de cinta y laminares formadas por las moléculas de surfactante empaquetadas paralelamente, es idéntica a la de una capa bimolecular. Las propiedades superficiales de las micelas anisométricas (y, en particular, de las en forma de cinta) resultan disímiles en diferentes sectores; en los sectores planos en que la densidad de los grupos polares es más alta que en los sectores terminales, el núcleo hidrocarbonado se encuentra apantallado en mayor medida contra el contacto con la fase acuosa, mientras que los sectores terminales muestran menor hidrofilia que los planos.

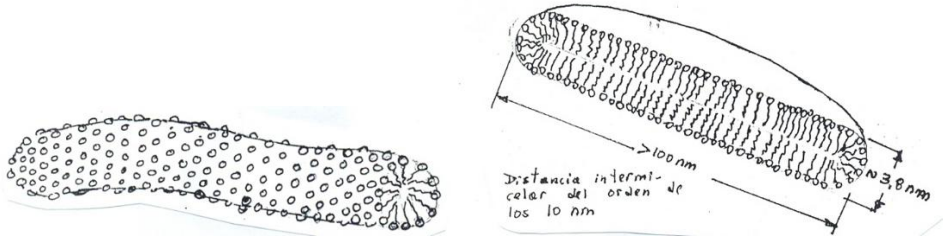


Figura VIII-13: Dos tipos de micelasv anisométricas. Izquierda:_ cilíndrica, derecha: discoidal.

15.-Cristales líquidos liotrópicos

Con el sucesivo aumento del contenido total de sustancias tensioactivas en el sistema (o, lo que es lo mismo, con la disminución del contenido de agua) disminuye la movilidad de las micelas y tiene lugar su "enganchamiento", dando lugar a estructuras diversas con propiedades de cristales líquidos (**Figura VIII-14)**

en una estructura de coagulación (gel) con propiedades mecánicas características para tales estructuras: plasticidad, resistencia mecánica, tixotropía (véase el capítulo XI).

Los sistemas de este tipo con una disposición ordenada de las moléculas, que poseen anisotropía óptica y propiedades mecánicas intermedias entre las de líquidos verdaderos y los de sólidos se denominan, con frecuencia, ***cristales líquidos o mesofases***.

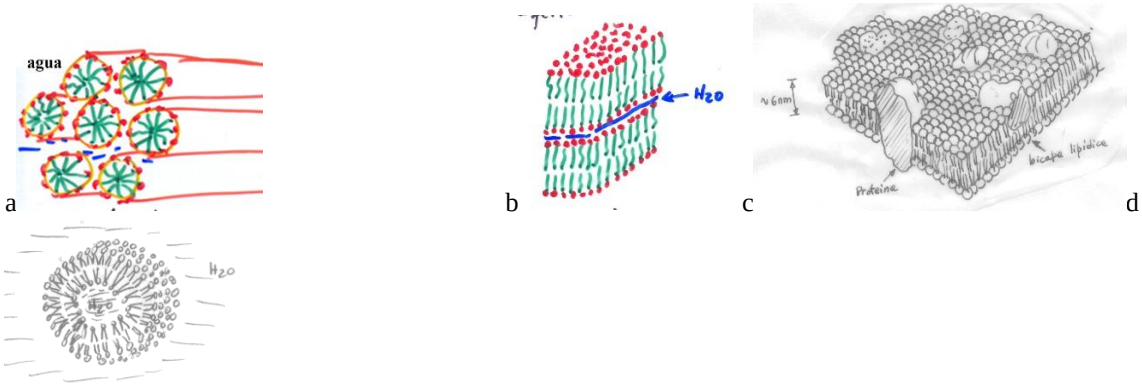


Figura VIII-14: Diversos cristales líquidos de surfactantes. (a) mesofase hexagonal, formada por cilindros paralelos, (b) mesofase laminar, (d) una membrana celular, en esencia una lámina de mesofase laminar, (d) vesícula, formada por una o varias láminas de mesofase laminar cerrradas en forma de bolsa llena de agua.

Entre las propiedades características de cristales líquidos, estas mesofases presentan birrefringencia y muestran al microscopio de luz polarizada imágenes ("texturas") características que permiten su identificación. (**Figura VIII-15**)

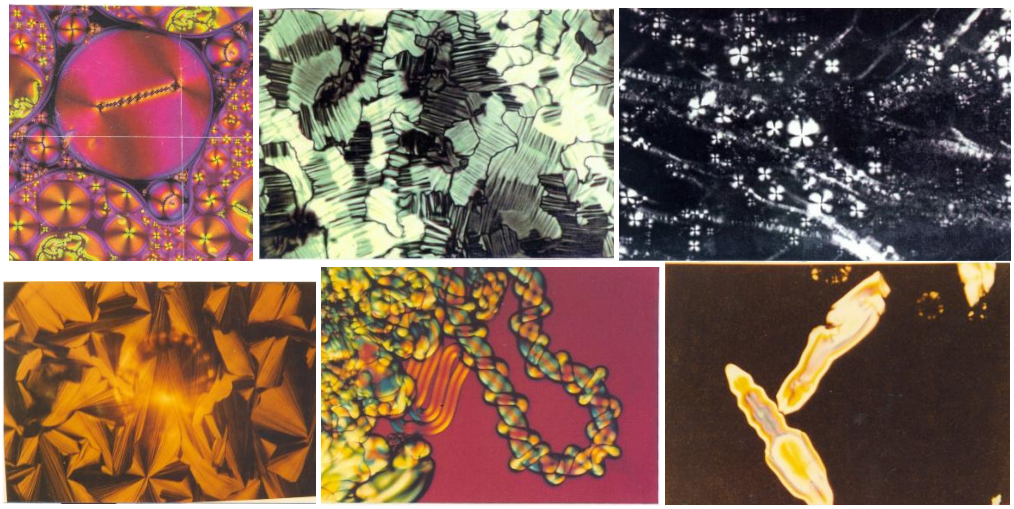


Figura VIII-15: Diversas texturas presentadas al microscopio de luz poilarizada por cristales líquidos liotrópicos.

16.-Cristales

Con la sucesiva eliminación del medio de dispersión el gel se transforma en fase macroscópica sólida: cristal (hidrato cristalino) de surfactante que, como demuestra el análisis roentgenográfico, tiene una estructura laminar característica (**Figura VIII-16**). De este modo, el sistema sustancia tensioactiva-agua, al variar el contenido de componentes, puede transformarse en diferentes estados desde un sistema homogéneo (solución molecular de sustancia tensioactiva), pasando por la etapa de un sistema coloidal liófilo, hasta un sistema macroheterogéneo (cristales de surfactante en agua). En estas condiciones, a los diferentes estados del sistema corresponde un determinado equilibrio termodinámico:

Solución	→	Micelas	→	micelas	→	gel	→	cristales	→ solución
verdadera	←	esféricas	←	anisomé-tricas	←		←		← verdadera

|_____|
solución coloidal

En igual medida, se puede considerar también la transición inversa desde un sistema macroheterogéneo (cristales de sustancia tensioactiva en agua), pasando por la etapa de formación de un gel y de su dispersión espontánea, hacia la aparición de sistemas micelares a las temperaturas superiores al punto de Krafft. En este caso, a la aparición de la disolución coloidal precede el hinchamiento de los cristales de surfactante a medida que el agua penetra entre los planos formados por los grupos polares (que se someten a una fuerte hidratación). Para una dilución suficiente del sistema, bajo la acción del movimiento térmico, tiene lugar el desprendimiento de partículas individuales del cristal, por ejemplo, de láminas (dispersión espontánea) que forman primero micelas en forma de cinta y, después, a medida que disminuye el contenido total de sustancia tensioactiva, micelas cilíndricas, elipsoidales y, luego, esféricas.

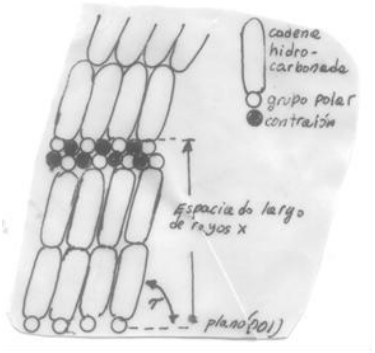


Figura VIII-16: Estructura de un cristal de surfactante, formado por capas dobles iónicas intercaladas con capas dobles de cadenas hidrocarbonadas.

17.-Formación de micelas en medios no acuosos

Análogamente a como en las soluciones acuosas de sustancias tensioactivas aparecen micelas con la orientación de los grupos polares hacia la fase acuosa, en las soluciones de sustancias tensioactivas en hidrorarburos pueden formarse micelas con la orientación opuesta de las moléculas (**Fig. VIII-17**).

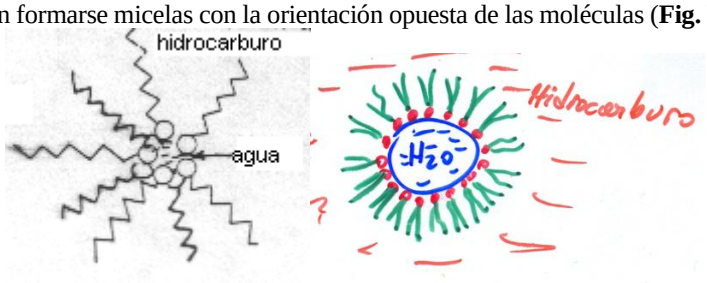


Figura VIII-17.-Representación esquemática de una micela inversa.

En la formación de estas ***micelas inversas*** los grupos polares se agregan en un núcleo hidrófilo ("oleófobo"), y los radicales hidrocarbonados orientados hacia el medio no polar afín a éstos. Forman una envoltura oleófila que apantalla la parte hidrófila interior de la micela contra el contacto con el medio hidrocarbonado. Las sustancias tensioactivas que forman micelas en solventes no polares son, por regla general, insolubles en agua; el balance de las propiedades hidrófilas y oleófilas de sus moléculas está muy desplazado hacia el lado de la oleofilia. El grado de asociación n de las moléculas en las micelas inversas resulta mucho más bajo que en las micelas directas. Este hecho es motivado, en una medida considerable, por causas geométricas: en el caso en cuestión el núcleo de las micelas consta de grupos polares pequeños en comparación con los radicales hidrocarbonados. Esta es la razón de que el grado de apantallamiento del núcleo necesario para asegurar la estabilidad termodinámica de las micelas se alcanza con menores grados de asociación, es decir, con un número menor de grupos oleófilos en la superficie de la micela.

En la formación de micelas en medios no acuosos es fundamental el papel de la polaridad (o no polaridad) del solvente que determina la intensidad de la interacción de sus moléculas con la parte polar y no polar de las moléculas de sustancia tensioactiva. Para la formación de micelas es preciso que el medio sea un "buen solvente" sólo para los radicales hidrocarbonados. En medios igualmente afines a ambas partes de las moléculas ***difílicas (o anfifílicas o anfipáticas)*** de sustancias tensioactivas no hay formación de micelas, y en tales medios las sustancias tensioactivas revelan tan sólo su solubilidad verdadera. Un ejemplo de tales medios

son los alcoholes inferiores que son buenos solventes tanto para la parte polar como para la no polar de las moléculas de surfactantes.

A diferencia del medio acuoso, la formación de micelas en medios no polares tiene naturaleza no entrópica, sino de "fuerza": ésta consiste en que es ventajoso sustituir el enlace grupo polar-hidrocarburo (en la solución molecular) por el enlace entre los grupos polares cuando éstos se agregan en el núcleo de la micela. La ganancia energética del sistema durante la agregación de los grupos polares es tan importante que incluso para las menores concentraciones de las soluciones verdaderas la sustancia tensioactiva puede encontrarse no en forma de moléculas individuales, sino en forma de pequeñas agrupaciones premicelares.

18.-Solubilización en las soluciones de surfactantes; formación de microemulsiones

En el párrafo anterior se han examinado los sistemas coloidales liófilos de dos componentes: las dispersiones de las sustancias tensioactivas formadoras de micelas. La introducción en el sistema de un tercer componente, dependiendo de su naturaleza, puede dificultar la formación de micelas, o bien (lo que se observa con mayor frecuencia) contribuir a este proceso. La asociación de las moléculas de sustancias tensioactivas en micelas se inhibe cuando en la solución acuosa de un surfactante se introducen cantidades considerables de sustancias orgánicas polares, por ejemplo, alcoholes inferiores. Dichas sustancias aumentan la solubilidad molecular de los surfactantes y, debido a ello, dificultan la formación de micelas. Ahora bien, la introducción de estas mismas sustancias, pero en pequeñas cantidades y, especialmente, la adición de hidrocarburos no polares, conduce a cierta disminución de la concentración micelar crítica, es decir, facilita la formación de las micelas. En este caso varía sustancialmente la estructura de las micelas: el tercer componente introducido como aditivo entra en la composición de la micela. Como resultado, los hidrocarburos prácticamente insolubles en agua pura se disuelven en las dispersiones micelares de las sustancias tensioactivas. Este fenómeno de inclusión en la composición de las micelas de un tercer componente insoluble o débilmente soluble en el medio de dispersión, se denomina ***solubilización***. Se diferencia ***la solubilización directa*** (en las dispersiones acuosas de sustancias tensioactivas) ***y la solubilización inversa*** (en los sistemas hidrocarbonados).

Se analizará las leyes generales de este proceso tomando como ejemplo la solubilización directa por introducción de hidrocarburos y alcoholes en una dispersión acuosa de surfactantes. La solubilidad de los hidrocarburos en agua es muy pequeña, siendo, por ejemplo, para el octano 0,0015 %. Al mismo tiempo, en una solución al l0 % de oleato de sodio es posible disolver aproximadamente, 2 % de octano, es decir, el valor eficaz de solubilidad de este hidrocarburo se incrementa en más de tres órdenes de magnitud. Cuantitativamente, la capacidad de solubilización puede caracterizarse por la magnitud de la ***solubilización relativa s,*** o sea, por la relación del número de moles de la sustancia solubilizada N_{sol} al número de moles de sustancia tensioactiva que se encuentra en estado micelar N_{mic}:

$$s = N_{sol}/N_{mic}$$

En la **Fig. VIII-18** se ilustran las dependencias obtenidas por Márkina y col. de la solubilización relativa s del octano (curva 1) y del ciclohexano (curva 2) con respecto a la concentración de la sustancia tensioactiva (oleato de sodio) por encima del valor de la cmc.

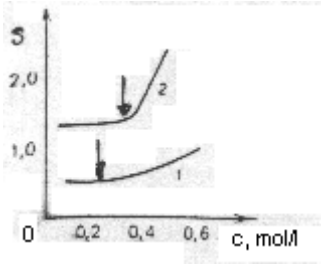


Figura VIII-18.- Dependencia de la solubilización relativa s de octano (curva 1) y de ciclohexano (curva 2) con la concentración de oleato de sodio por encima de la cmc.

Estos datos demuestran que para las concentraciones de las sustancias tensioactivas correspondientes a la zona de existencia de micelas esféricas (marcadas por las flechas), el valor de la solubilización relativa de los hidrocarburos es constante; a la temperatura de 6 a 20 ºC este valor es para el octano cerca de 0,5, y para el ciclohexano, cerca de 1,2 mol de hidrocarburo por mol de jabón micelar (un mol de sustancia tensioactiva). Al aumentar la concentración de la sustancia tensioactiva -en la zona de existencia de micelas anisométricas en la solución- tiene lugar un crecimiento brusco de la solubilización relativa que es acompañada por una variación de la estructura de las micelas: las micelas anisométricas vuelven a transformarse en esféricas. Este hecho es evidenciado, en particular, por los resultados de las investigaciones reológicas de tales sistemas: simultáneamente con el crecimiento de la solubilización relativa se observa una brusca disminución de la

viscosidad, a veces, en dos órdenes de magnitud; en este caso. el comportamiento reológico llega a ser típico para líquidos newtonianos. Este fenómeno está relacionado con el hecho de que en presencia de hidrocarburo las micelas esféricas pueden tener un diámetro que supere el doble de la longitud de la cadena de la molécula de sustancia tensioactiva, puesto que el núcleo de la micela está relleno de hidrocarburo (**Fig. VIII-19**).

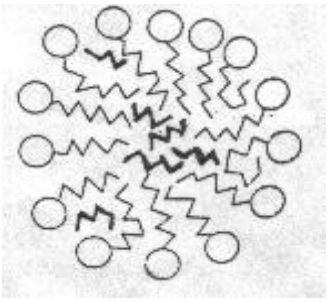


Figura VIII-19.- Representación esquemática de una micela "hinchada" con hidrocarburo solubilizado en su interior.

19.-Distribución de la sustancia solubilizada en el sistema

La distribución de la sustancia que se solubiliza entre las micelas y la solución molecular en condiciones en que no se tiene un exceso de dicha sustancia solubilizada (no hay contacto con la fase hidrocarbonada en volumen) es determinada por el trabajo de salida de las moléculas de hidrocarburo del agua hacia el núcleo de la micela. En este caso las interacciones hidrófobas son la fuerza motriz de la solubilización, al igual que de la formación de micelas.

En el contacto de la solución micelar con la fase macroscópica del hidrocarburo (cuando se tiene un exceso de sustancia que se solubiliza) se establece una distribución de equilibrio del hidrocarburo entre su fase macroscópica, la verdadera solución acuosa y las micelas.

En este caso la dependencia de la solubilización con respecto a la temperatura puede describirse de la siguiente forma:

$$\frac{d \ln s}{dT} = \frac{\Delta H_{sol}}{RT^2} \qquad \text{(VIII-11)}$$

donde ΔH_{sol} es la entalpía de la solubilización determinada por la energética de la transición del hidrocarburo de su fase macroscópica a las micelas y por la reestructuración de las propias micelas durante la solubilización. La entrada de los hidrocarburos durante la solubilización en el volumen del núcleo hidrocarbonado de la micela se confirma por investigaciones especiales en las que se recurre a métodos espectroscópicos y radioespectroscópicos modernos. En los núcleos de las micelas inversas - en la solubilización inversa - se explora el estado de agua incorporada al núcleo por observación de la movilidad de los protones por el método de resonancia magnética nuclear.

20.-Solubilización de colorantes

Se observan fenómenos característicos durante la solubilización de algunos colorantes poco polares cuyos espectros de absorción son distintos en los medios polares y no polares. Para concentraciones pequeñas de sustancias tensioactivas (por debajo de la concentración micelar crítica), cuando el colorante se encuentra en fase acuosa, el espectro de absorción de la solución corresponde a la capacidad de absorción del colorante en medio acuoso (por ejemplo, para la rodamina 6G el máximo de absorción se observa a 590 nm).

Por encima de la concentración micelar crítica la totalidad del colorante, prácticamente, se solubiliza y cambia el espectro de absorción por uno característico para un medio hidrocarbonado (en el caso de rodamina desaparece la banda de absorción de 590 nm, y la disolución cambia el color frambuesa por anaranjado). Esta circunstancia permite, en particular, al pasar por la concentración micelar crítica, determinar su valor, basándose en la variación de las características espectrales de la disolución. La variación de las características espectrales del colorante durante la solubilización demuestra que éste se localiza en el núcleo hidrocarbonado.

21.-Solubilización de sustancias polares

Un carácter algo distinto reviste la solubilización de sustancias orgánicas polares, incluyendo también sustancias tensioactivas que no forman micelas. La existencia en las moléculas de tales partes polar y no polar conduce a que las moléculas que se "solubilizan" pueden incluirse en la estructura de la micela, en una

u otra geometría específica, a la par de las moléculas del surfactante. Como resultado, se crean micelas de composición mixta (**Fig. VIII-20**).

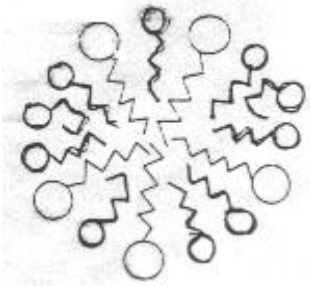


Figura VIII-20.-Representación esquemática de una micela mixta.

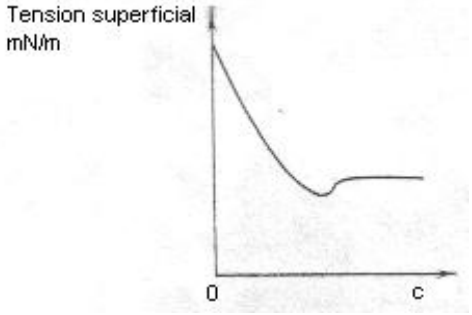


Figura VIII-21.-Isoterma de tensión superficial de una solución de surfactante que contiene impurezas tensioactivas.

Si una sustancia fuertemente tensioactiva que se solubiliza se encuentra en el sistema en forma de impureza pequeña, en la curva de tensión superficial vs. concentración puede observarse un mínimo (**Fig. VIII-21**). La aparición de este mínimo está relacionada con la solubilización de la impureza cuando la concentración del componente principal está algo por encima de la concentración micelar crítica; la disminución de la concentración de la impureza en la disolución como resultado de su solubilización en las micelas del surfactante principal provoca la disminución de su adsorción y, como consecuencia de ello, el crecimiento de la tensión superficial de la solución.

22.-Catálisis micelar

La orientación y la concentración de las moléculas de sustancias solubilizadas en las micelas puede acarrear una variación sustancial de la cinética de la interacción química de las moléculas solubilizadas entre sí y con otras sustancias disueltas en el medio. En algunos casos la solubilización está acompañada de un considerable aumento de la velocidad de la interacción química, lo que constituye la base de una nueva dirección de la cinética química: la ***catálisis micelar.*** El fenómeno de solubilización desempeña un papel importante en los procesos de ***polimerización en emulsión*** de los hidrocarburos no saturados en la síntesis de los ***látex***, o sea, de dispersiones acuosas de polímeros; en este caso, el proceso de polimerización se desarrolla en lo fundamental precisamente en las micelas que contienen el hidrocarburo solubilizado, y no en las gotas de emulsión del hidrocarburo.

23.-Microemulsiones

Como se ha señalado antes, la solubilización puede ser directa (absorción de los hidrocarburos por las micelas en dispersiones acuosas) e inversa (absorción del agua por las micelas en un medio hidrocarbonado). Como resultado, en el diagrama de estado de sistemas tricomponentes agua - sustancia tensioactiva - hidrocarburo pueden aparecer, dependiendo de la temperatura, regiones más o menos anchas de sistemas micelares con solubilizados, directos e inversos (y también sistemas cristalinos líquidos) con complejas transiciones entre los mismos (**Fig. VIII-22**); al estudio de tales sistemas se dedicaron investigaciones fundamentales de relevantes escuelas fisicoquímico-coloidales, especialmente, en Escandinavia y Japón (S. Friberg, P. Ekwall. P. Stenius, I. Danielsson, K. Shinoda, B. Tamamushi, M. Nakagaki).

Figura VIII-22.-Diagrama de estado de un sistema tricomponente agua- surfactante - hidrocarburo.

Una diversidad complementaria la introduce en los diagramas de estado un cuarto componente, por

ejemplo, alcohol.

Para altas concentraciones de sustancias tensioactivas y para grandes valores de la solubilización relativa s las dimensiones de las micelas llegan a ser considerables. Tales sistemas termodinámicamente estables suelen denominarse microemulsiones. Las investigaciones de los últimos años han demostrado que en condiciones determinadas, preferentemente, en los mencionados sistemas de cuatro componentes, pueden generarse sistemas de microemulsiones específicos con una tensión interfacial extraordinariamente pequeña.

Tales sistemas de microemulsiones de cuatro componentes que incluyen surfactantes, una sustancia anfifílica no formadora de micelas (las más de las veces se trata de alcoholes de C_5 a C_{12}), un hidrocarburo y agua, así como sistemas de cinco componentes que, además de las sustancias enumeradas, contienen también electrólitos, han adquirido en los últimos años una importancia especial en relación con el problema del aumento del rendimiento de los estratos de petróleo acerca del cual se habló en el capítulo III (Shah D., Wade W., Schechter P.) La regulación fina de la polaridad del medio de dispersión mediante de la variación de la concentración de los componentes, la longitud de la cadena del hidrocarburo y del alcohol, así como de la naturaleza (del balance hidrófilo-lipófilo) de la sustancia tensioactiva formadora de micelas, permite en estos casos obtener tanto microemulsiones directas, como inversas y aún bicontinuas. Las mismas pueden encontrarse en equilibrio con fases macroscópicas: una solución molecular de la misma composición que la de la fase dispersa de la microemulsión, el hidrocarburo o ambos. Análogamente al caso de sistemas críticos bicomponentes (véase el punto 4), mediante la elección de la composición aquí se logran obtener microemulsiones inversas y directas, en equilibrio unas con otras y, además, con un medio de dispersión de polaridad intermedia. Tales sistemas de microemulsiones pueden formar el límite de separación de fase con una tensión superficial muy pequeña tanto con el agua que contiene una concentración determinada de sales, como con el hidrocarburo. Con este fin, es necesario alcanzar un balance tal de las interacciones moleculares en los volúmenes y en el límite de las fases, que la sustancia tensioactiva revele una actividad superficial aproximadamente igual durante la adsorción, en el límite, a partir de ambas fases: la de agua y la de aceite.

La aplicación de tales sistemas, las llamadas ***disoluciones micelares***, para aumentar la extracción del petróleo consiste en que un volumen determinado de la solución se introduce en pozos auxiliares dispuestos alrededor del pozo de explotación a cierta distancia de éste; en dichos pozos auxiliares se inyecta después agua que contiene la cantidad necesaria de electrolito. Al pasar a través de la roca petrolífera esta microemulsión, que incluye concentraciones considerables de sustancia tensioactiva, parece como si "lavase' el petróleo de la roca, desalojándolo hacia el pozo de explotación. El mecanismo de esta acción de los sistemas de microemulsiones es todavía desconocido. Las últimas investigaciones en esta dirección permiten considerar que precisamente los bajos valores de la tensión interfasial entre las peculiares fases de esta solución que atraviesa el estrato produce la emulsificación de las películas de petróleo y su separación de la roca.

24.-Sistemas coloidales liófilos en dispersiones de sustancias macromoleculares

La capacidad para la agregación en soluciones y para la formación de sistemas coloidales liófilos termodinámicamente estables es inherente no sólo a las moléculas de estructura asimétrica de sustancias tensioactivas con bajo peso molecular, sino también a los compuestos macromoleculares, en especial, a aquellos en cuyas moléculas existen partes que se diferencian mucho por su polaridad. Las propiedades de los sistemas que aparecen en este caso son próximas a las de los sistemas micelares creados por sustancias tensioactivas de bajo peso molecular, a pesar de que aquí las partículas individuales pueden formarse cuando se agregan tan sólo varias moléculas grandes; en muchas ocasiones, por ejemplo, en las soluciones de proteínas globulares, también las macromoléculas unitarias se comportan como partículas de propiedades muy parecidas a las micelas de las sustancias tensioactivas. Un examen completo de las propiedades de las soluciones de compuestos macromoleculares, incluyendo también los sistemas coloidales liófilos formados por dichos compuestos, constituye temas independientes de la química física de las soluciones y de la fisicoquímica de los compuestos macromoleculares y, habitualmente, no se incluye en los cursos modernos de química coloidal. Sin embargo, es conveniente insertar una descripción breve de las condiciones de formación, estructura y propiedades de tales sistemas, comparándolos con los sistemas coloidales formados por las sustancias con bajo peso molecular.

Los compuestos macromoleculares son capaces de formar soluciones moleculares que están en equilibrio termodinámico y muestran propiedades termodinámicas especiales debidas a la flexibilidad de las cadenas de las macromoléculas, que poseen gran cantidad de conformaciones. Al mismo tiempo, las investigaciones de los últimos años han demostrado que, para estos sistemas, es característico el desarrollo de procesos de asociación de las macromoléculas en las soluciones. Dependiendo del carácter de la interacción de las macromoléculas entre ellas y con las moléculas del solvente, así como de la concentración de la solución, las macromoléculas pueden existir ya sea en forma de cadenas flexibles ("ovillos" plegados al azar), o como glóbulos compactos de cadenas arrolladas, o bien, en forma de agrupaciones de unas con otras. Cuando se tiene una estructura de "mosaico" desarrollada, o sea, con distinta polaridad de los tramos de las cadenas de macromoléculas, estos compuestos, como se ha señalado, pueden poseer una considerable actividad superficial;

para tales sustancias es característica también una marcada propensión a la agregación de las moléculas y a su globulización, a la par de una capacidad de solubilizar sustancias insolubles en el medio de dispersión.

Las moléculas de una serie de proteínas y de enzimas poseen una capacidad considerable de solubilizar hidrocarburos, con la particularidad de que las moléculas solubilizadas son capaces de "incrustarse" en porciones determinadas de estas macromoléculas. La investigación de la solubilización, en particular, de hidrocarburos en soluciones acuosas de proteínas, da la posibilidad de sacar determinadas conclusiones acerca de la estructura de estas moléculas en la solución. Así, por ejemplo, el estudio de la dependencia entre la solubilización y el tamaño de las moléculas de hidrocarburo permite determinar las dimensiones y la cantidad de zonas hidrófobas en las moléculas de proteína.

La gran importancia de las investigaciones en el campo de agregación de las macromoléculas y de su asociación con otras moléculas, como asimismo de los procesos de solubilización, es determinada por el hecho de que todos estos fenómenos constituyen la base de muchos procesos en los organismos vivos, a saber, la formación de membranas y estructuras celulares, el metabolismo, la actividad de los fermentos, el funcionamiento del mecanismo genético, etc.

25.-Coacervación

La formación de sistemas coloidales liófilos y próximos a éstos puede tener lugar también durante la estratificación de soluciones de sustancias macromoleculares, así como de mezclas de polímeros en estado sólido. Un fenómeno característico durante la estratificación de las soluciones es la formación de los llamados ***coacervatos:*** una especie de gérmenes de una nueva fase que contienen una concentración más alta de la sustancia macromolecular en comparación con el medio circundante. Actualmente se conjetura que el fenómeno de coacervación sirvió de segunda etapa (después de la formación de capas dc adsorción) de ordenación (estructuración) de la materia orgánica en el camino de la aparición de la vida en la Tierra.

26.-Coloides liófilos y liófobos

Uno de los problemas más antiguos de la química coloidal, pero actuales hasta ahorta, es el de interrelación entre los sistemas coloidales formados por sustancias con bajo peso molecular y las soluciones y dispersiones de sustancias macromoleculares. El propio término "coloide" introducido por Graham sobre la base del vocablo griego κωλλα, cola, se refería ante todo a dispersiones gelatinosas semejantes a la cola, de sustancias macromoleculares orgánicas y no refleja el estado actual y el objeto de la química coloidal. El estudio de las propiedades fisicoquímicas de tales sistemas gelatinosos y de las soluciones diluidas de sustancias macromoleculares que Freundlich denominó "coloides liófilos" (como generalización del término ofrecido por Perrin "coloides hidrófilos") durante un largo plazo se realizó en el marco de la química coloidal. De acuerdo con Perrin y Freundlich la diferencia entre los coloides liófilos y los liófobos es determinada principalmente por dos circunstancias: 1) la capacidad de los coloides liófilos para su formación espontánea y 2) la ostensible sensibilidad de los soles hidrófobos hacia pequeñas adiciones de electrólitos, en tanto que los coloides hidrófilos se destruyen solamente bajo la acción de altas concentraciones del electrólito (*salificación o desalado*). Esta diferencia de las propiedades de los coloides liófilos y liófobos se consideraba como resultado de la alta capacidad de los primeros para la solvatación de las partículas coloidales (micelas) por las moléculas del solvente, mientras que los soles liófobos siempre requieren un estabilizador para mantener su estabilidad de agregación.

27.-La química macromolecular

Estas ideas reinantes durante un largo período en la ciencia se convirtieron, en una etapa determinada, en freno para el desarrollo de la química física de los sistemas que contienen sustancias macromoleculares. Entre tanto se demostró el equilibrio termodinámico de las soluciones de sustancias macromoleculares y la aplicabilidad a éstas de la regla de las fases; más tarde, Flory y Staudinger desarrollaron la teoría estadístico-molecular de soluciones de moléculas de cadenas flexibles. Después de ello, la fisicoquímica de las soluciones de compuestos macromoleculares se separó de la química coloidal formando una ciencia aparte. El desarrollo de la teoría estadístico-molecular se mostró sumamente fructífero en el esclarecimiento de la termodinámica de las soluciones de compuestos macromoleculares.

Simultáneamente, Volmer y, despues, Rebínder, promovieron las nuevas ideas (expuestas con anterioridad en el capítulo IV) acerca de la naturaleza de los ***sistemas coloidales liófilos*** como dispersiones heterogéneas en equilibrio termodinámico (actualmente, es preferible no emplear el término "coloides liófilos" para evitar la confusión dc conceptos).

Al mismo tiempo se puso al descubierto el carácter convencional de extensión del concepto de "fase" a los objetos microscópicos. En relación con ello, dejó de ser tan sustancial como se figuraba antes el principal

criterio que sirvió de base para separar los compuestos macromoleculares a partir de los sistemas coloidales: se trata del equilibrio termodinámico de las soluciones "verdaderas". Las investigaciones sobre soluciones de compuestos macromoleculares demostraron que en éstas existen con frecuencia agregados de moléculas, y que son raros los casos de soluciones ideales que se someten plenamente a la teoría estadística de soluciones de moléculas de cadenas.

Este proceso que va desarrollándose en los últimos años todavía no se ha consumado, y en su camino hay una serie de dificultades (incluyendo también las de carácter terminológico). En primer lugar, aquí se requiere tomar en consideración las propiedades específicas de las grandes moléculas (cuyas dimensiones son próximas a las de las partículas coloidales típicas) de compuestos macromoleculares: ya una pequeña alteración del balance de las fuerzas moleculares conduce a que se desarrollen marcados procesos de asociación tanto en el seno de una molécula (transición del estado de "madeja al azar" al estado globular comprimido), como aquellos que abarcan varias moléculas, con la particularidad de que en este ultimo caso una molécula puede entrar simultáneamente, con diferentes partes, en varios de tales agregados ("formaciones supermoleculares", partículas de fase microscópica). La entropía de una molécula de cadena y el grado de desarrollo de los procesos de asociación pueden servir como los factores principales que determinan los indicios que separan las soluciones ideales de compuestos macromoleculares y los sistemas coloidales liófilos como casos extremos en toda la diversidad de sistemas, que incluye todo tipo posible de casos transitorios.

Los procesos de asociación están desarrollados con mayor fuerza en sustancias macromoleculares con moléculas de polaridad heterogénea (moléculas en "mosaico"). Tales son muchas macromoléculas naturales: proteínas, lípidos, almidón, celulosa y sus derivados. Dependiendo de las condiciones, en particular, de la composición y del pH del medio, las macromoléculas pueden tener distinta carga (véase el capítulo VII), lo que, a su vez, influye en el grado de la asociación intra e intermolecular. Estos sistemas muestran muchas propiedades que los hacen afines a los sistemas coloidales liófilos en las dispersiones de surfactantes, incluyendo la capacidad para la solubilización en el medio acuoso de moléculas de hidrocarburos y de otras sustancias poco polares. El aumento de la concentración de los biopolímeros en el sistema condiciona la transición a sistemas estructurados: gelatinas, y en sistemas lípido-proteínicos multicomponentes da lugar a la formación de un objeto químico-coloidal específico: las membranas celulares que son la base de aparición y funcionamiento de los organismos vivos (de acuerdo con las palabras de I.I. Zhúkov, "el hombre es un coloide andante"). Los problemas de la estructura y de las propiedades de los sistemas de este tipo salen fuera del marco de nuestro curso. Estos problemas se estudian en una serie de apartados de bioquímica y de biofísica colindantes con la química coloidal.

Capítulo IX

CAUSAS GENERALES DE DESTRUCCION Y DE ESTABILIDAD RELATIVA DE LOS SISTEMAS DISPERSOS LIOFOBOS

Conforme a la definición dada en el capítulo IV, pertenecen a los sistemas dispersos liófobos sistemas de dispersión gruesa y altamente dispersos termodinámicamente no equilibrados debido a un exceso considerable de energía libre superficial, exceso relacionado tanto con la existencia de una superficie de separación altamente desarrollada de la fase dispersa y del medio de dispersión, como con valores relativamente grandes de la tensión interfasial σ. Este exceso de energía superficial implica la inestabilidad, por principio, de los sistemas dispersos liófobos, es decir, el desarrollo en éstos de diferentes procesos que conducen a la disminución del grado de dispersión y finalmente a la destrucción de los sistemas dispersos, a su separación en fases macroscópicas. La velocidad de desarrollo de estos procesos de destrucción de los sistemas dispersos liófobos, así como su estabilidad, son determinadas por la naturaleza, el estado de fase y la composición de la fase dispersa y del medio de dispersión, como asimismo por el grado de dispersión y la concentración de la fase dispersa. La estabilidad de los sistemas dispersos puede cambiarse dentro de unos límites muy amplios desde su inestabilidad prácticamente completa (cuando el tiempo de existencia de los sistemas dispersos es de segundos o fracciones do segundo) hasta una estabilidad prácticamente total (cuando se observan cambios notables del estado de los sistemas tan sólo durante intervalos de tiempo geológicos).

Este capítulo está dedicado a la exposición de las ideas teóricas acerca de la naturaleza, las leyes generales y los mecanismos de los procesos principales que llevan a la destrucción de los sistemas dispersos, así como acerca de los factores generales que determinan la velocidad de desarrollo de estos procesos y, por consiguiente, también la estabilidad de los sistemas dispersos; la aplicación de estas ideas generales a los diferentes sistemas concretos se analizará en el siguiente capítulo.

1.-La estabilidad de sedimentación y de agregación de los sistemas dispersos. Papel del movimiento térmico

Se entiende como estabilidad de sistemas dispersos liófobos, es decir, termodinámicamente no equilibrados, por principio, su capacidad de oponerse al desarrollo de los procesos que conducen al cambio de su estructura, o sea, del grado de dispersión y del carácter de la distribución de las dimensiones de las partículas y en el volumen del medio de dispersión. N. P. Peskov propuso diferenciar la estabilidad de sedimentación y la de agregación de los sistemas dispersos. La ***estabilidad de sedimentación*** es la estabilidad del sistema contra la disminución de la energía potencial de las partículas de la fase dispersa cuando éstas se precipitan bajo la acción de la fuerza de la gravedad. La ***estabilidad de agregación*** es la capacidad del sistema de oponerse a los procesos que conducen a la disminución de la energía libre de las superficies de separación entre las partículas de la fase dispersa y el medio de dispersión (Fusión de las partículas).

2.-Estabilidad de agregación

Como procesos de destrucción de los sistemas dispersos que conducen a la disminución de la energía libre superficial de los límites interfaciales intervienen ***la destilación isotérmica*** del material de las partículas pequeñas hacia las mayores, ***la coagulación*** (agregación de las partículas durante su aglutinación) y ***la coalescencia*** (fusión de las partículas). **V. Figura IX-1.**

En las distintas ramas de la ciencia estos mecanismos principales de los procesos de alteración de la estabilidad de agregación de los sistemas dispersos llevan diferentes nombres que se emplean como sinónimos. Así, por ejemplo, la "destilación isotérmica" en los sólidos se denomina "recristalización colectiva" y en la recristalización colectiva en los sedimentos se le da el nombre de "maduración de Ostwald"", o, en el caso de inclusiones, su "coalescencia" (en adelante, el término "coalescencia" no se empleará con esta acepción). Los procesos de unión de partículas sólidas cercanas se llaman "sinterización". Algunos casos de coagulación reciben el nombre de floculación.

En la destilación isotérmica, debida al valor elevado del potencial químico de las partículas pequeñas en comparación con el de las más grandes (véase el capítulo I), así como en la coalescencia, la disminución de la energía superficial libre F_s se debe a la disminución del área de la interfase, siendo invariable, con frecuencia, el valor de la energía superficial específica (tensión superficial) σ, o sea, $\Delta F_s = \sigma \Delta A < 0$.

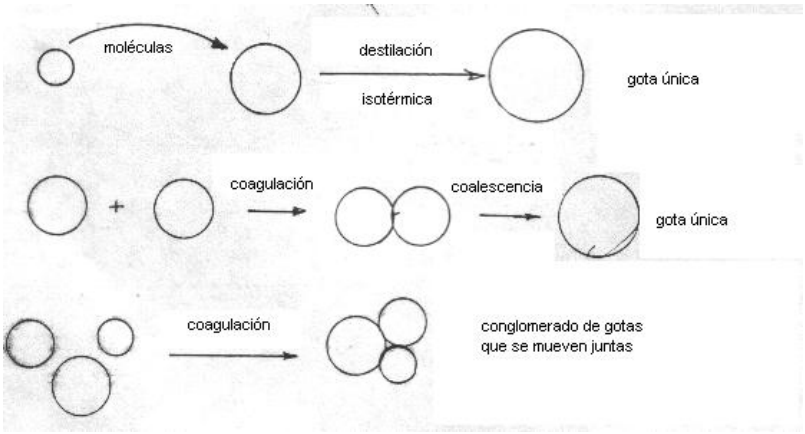


Figura IX-1.-Diversas formas de inestabilidad de agregación.

Durante la coagulación, en particular, en los casos en que entre las partículas se conservan las capas intermedias residuales del medio de dispersión, el área de la interfase prácticamente no varía o varía de modo insignificante, y la disminución del valor de F_s se consigue, fundamentalmente, debido a una saturación parcial de las fuerzas moleculares no compensadas en la superficie de las partículas. Este proceso es equivalente a una disminución local (en la zona de contacto) de la tensión interfacial σ; en otras palabras, para el proceso de coagulación, de una forma algo convencional, se puede escribir $\Delta F_s = A_{ef}\Delta\sigma < 0$, donde A_{ef} corresponde a aquella parte de la interfase en la zona de contacto de las partículas, en que tiene lugar la compensación parcial de las fuerzas moleculares no saturadas. Para un mismo grado de dispersión inicial la coalescencia y la destilación isotérmica conducen, hablando en general, a una disminución mucho mayor de la energía libre superficial del sistema que la coagulación.

De una forma más rigurosa, la disminución de la energía libre durante la coagulación puede evaluarse por el siguiente camino. Si como resultado de la coagulación se ha formado un agregado (producto de coagulación, o coágulo) que contiene N partículas, cada una de las cuales interacciona con Z partículas vecinas, entonces el número total de contactos entre las partículas es igual a (1/2)N.Z. En el caso de que la energía media de interacción u de una pareja de partículas en contacto (energía de adhesión de partículas) en valor absoluto es igual a $u_k = |u|$, resulta que la ganancia total de energía libre superficial durante la coagulación es $(1/2)ZNu_k$.

El papel de los procesos de destilación isotérmica, la coagulación y la coalescencia en la alteración de la estabilidad de agregación de los sistemas dispersos es distinto, en primer término, dependiendo del estado de fase del medio de dispersión. La coagulación, la coalescencia y la separación por sedimentación son inherentes a los sistemas con un medio de dispersión fluido (líquido o gaseoso). La destilación isotérmica puede ocurrir para cualquier estado de fase del medio de dispersión, incluyendo también el sólido, donde este proceso es el único mecanismo de variación del grado de dispersión. En los sistemas con un medio fluido el papel de la destilación isotérmica en la disminución del grado de dispersión es frecuentemente pequeño; no obstante, si por cualquier causa la coagulación y la coalescencia en tales sistemas se ven sustancialmente dificultadas y, especialmente, si el material de la fase dispersa es bien soluble en el medio de dispersión, entonces es la destilación isotérmica la que puede determinar la velocidad de destrucción del sistema disperso. En condiciones reales, cuando en el sistema disperso tienen lugar oscilaciones de la temperatura, puede aumentar notablemente la aportación a la caída del grado de dispersión de los procesos de "recondensación" de la sustancia de las partículas pequeñas en las grandes.

La naturaleza de la estabilidad de los sistemas dispersos y las condiciones de desarrollo de los distintos procesos de su destrucción dependen sustancialmente de la concentración de la fase dispersa, del carácter de interacción de las partículas, etc.

Para los ***sistemas dispersos libres***, especialmente, de pequeña concentración, la naturaleza de la estabilidad y las leyes generales de su destrucción son determinadas, en considerable grado, por el movimiento térmico de las partículas de la fase dispersa, el cual puede desempeñar una función tanto estabilizadora, como desestabilizadora.

3.-**Estabilidad de sedimentación**

Así, por ejemplo, la condición para la ***estabilidad de sedimentación*** es el tamaño lo suficientemente pequeño de las partículas, un tamaño tal que la acción de la fuerza de la gravedad no pueda superar la tendencia de las partículas a la distribución uniforme por todo el volumen del medio de dispersión, como resultado de su movimiento térmico (browniano), es decir, de la tendencia al incremento de la entropía del sistema. Como

criterio cuantitativo de presencia de una cantidad considerable de partículas que se encuentran en suspensión en equilibrio con el precipitado, en el volumen del medio de dispersión, es posible utilizar, por ejemplo, la condición $H_{1/e}/r >> 1$, donde r es el radio de las partículas, y $H_{1/e}$, la altura de la "atmósfera" de las partículas definida por la expresión (V-42):

$$H_{1/e} = Z_{1/e} = k_BT/m'g = D/v$$

Esto nos da $k_BT/m'gr >> 1$, donde $m'g = (4\pi/3)r^3(\rho - \rho_o)g$ es el peso de las partículas de densidad ρ en el medio, cuya densidad es ρ_o. Cabe señalar que los flujos convectivos siempre existentes en los sistemas reales contribuyen a su estabilidad de sedimentación.

El movimiento térmico de las partículas de la fase dispersa puede asegurar también la ***estabilidad de agregación*** de los sistemas dispersos libres. Para valores muy bajos de la tensión interfasial en el limite partícula - medio que corresponden a la condición de formación de sistemas coloidales liófilos $\sigma \leq ßk_BT/\alpha d^2$, (analizada en el capítulo IV) el movimiento térmico de las partículas de la fase dispersa hace desventajoso, desde el punto de vista termodinámico, el agrandamiento de las partículas por coalescencia y por destilación isotérmica, es decir, implica plena estabilidad termodinámica de los sistemas dispersos. Puesto que durante la coagulación, como se ha señalado antes, la variación de la energía libre superficial es mucho menor que durante la coalescencia o la destilación térmica, es de esperar que en los procesos de coagulación el papel estabilizador del movimiento térmico debe ser considerable incluso para valores relativamente grandes de la tensión interfasial, condicionando una estabilidad termodinámica parcial (sólo con respecto a la agregación de las partículas) del sistema disperso y la posibilidad del desarrollo espontáneo del proceso inverso: de la desagregación de las partículas, que lleva el nombre de ***peptización***. (V. **Figura IX-2**)

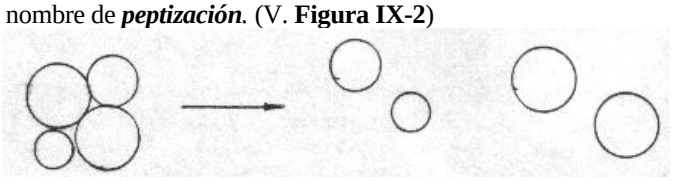


Figura IX-2.-Peptización.

4.-Peptización

Se examinará ahora la variación de la energía libre del sistema durante la desintegración de un agregado que contiene N partículas de tamaño coloidal, ateniéndose al enfoque, desarrollado en el capítulo IV, de Rebínder y Schukin aplicado a la descripción de la variación de la energía libre durante la dispersión de una fase continua en partículas coloidales. El incremento de la energía libre del sistema durante la total dispersión del agregado, de acuerdo con la anotación insertada anteriormente, es igual a

$$\Delta F_s = \frac{1}{2}ZNu_k \qquad \text{(IX-1)}$$

Al mismo tiempo, la transición de las partículas de un sistema disperso ligado (agregado) a un sistema disperso libre (sol), cuando las partículas que se han aislado se incorporan al movimiento browniano, conduce a un aumento de la entropía del sistema. El aumento de la entropía puede describirse mediante la expresión, similar a la (IV-12):

$$\Delta S \approx \beta^* Nk_B \qquad \text{(IX-2)}$$

aquí, el coeficiente numérico $ß^*$ tiene un valor algo distinto en comparación con el dado en la expresión (IV-10) del capítulo IV, por cuanto el agregado inicial ya se encuentra impregnado de moléculas del medio de dispersión. En forma aproximada, se puede considerar que el coeficiente $ß^*$ es determinado por la relación de las concentraciones de las partículas dc la fase dispersa en los estados de agregación n_a y de peptización n_p: $ß^* = \ln (n_a/n_p)$. Para los soles ordinarios diluidos se puede admitir que $ß^* \approx 10$ a 20. Por consiguiente, la variación total de la energía libre del sistema es igual a:

$$\Delta F = \frac{1}{2}ZNu_k - \beta^* Nk_BT \qquad \text{(IX-3)}$$

Para los agregados friables (fácilmente desmenuzables) el número de coordinación Z no supera generalmente el valor de 2 a 3. Consecuentemente, para la condición

$$u_k < \frac{\beta^* k_B T}{0{,}5Z} = (10 \text{ a } 15)\, k_B T \qquad \text{(IX-4)}$$

se convierte en termodinámicamente ventajosa una transición espontánea del agregado a sol, es decir, una dispersión espontánea. Este proceso (*peptización*) viene acompañado de la aparición de un sistema termodinámicamente estable frente a la coagulación.

Por el contrario, para la condición

$$u_k > \frac{\beta^* k_B T}{0{,}5Z} \qquad \text{(IX-4b)}$$

la peptización no es ventajosa desde el punto de vista termodinámico, y un sistema con tal valor de u_k resulta inestable a la coagulación, es decir, llega a ser un típico sistema liófobo.

La condición $u_k \approx ß^* k_B T/0{,}5Z$ corresponde al equilibrio entre los procesos de agregación y peptización de las partículas de la fase dispersa, a la cual corresponde, a su vez, una concentración determinada de partículas en el sistema disperso libre que está en equilibrio con respecto al precipitado (agregado):

$$n_p = n_a \exp (- Zu_k/2k_B T) \qquad \text{(IX-5)}$$

Estas partículas desagregadas se encuentran en estado de equilibrio termodinámico parcial o convencional: para las mismas la agregación es termodinámicamente desventajosa, pero queda ventajosa la coalescencia o la destilación isotérmica con la disminución del grado de dispersión del sistema. Al mismo tiempo, si, debido a la ínfima solubilidad de la sustancia de la fase dispersa en el medio de dispersión, los procesos de destilación isotérmica no pueden desarrollarse durante un lapso real de observación, entonces, este equilibrio termodinámico convencional llega a ser prácticamente total. Se trata de que la coagulación en un sistema disperso libre constituye la primera etapa de coalescencia, pues antes de fusionarse las partículas se deben acercar a una distancia lo suficientemente pequeña, o sea, coagular. En condiciones de pequeñas energías de interacción de las partículas de la fase dispersa qne satisfacen la relación (IX-4), cuando la coagulación es desventajosa desde el punto de vista termodinámico, resulta también imposible la coalescencia.

Tales sistemas, liófobos si se habla estrictamente, en los cuales, siendo pequeña la solubilidad de la sustancia de la fase dispersa en el medio de dispersión, es también pequeña la energía de interacción de las partículas en contacto u_k, tienen propiedades próximas a las de los sistemas coloidales liófilos verdaderos, y se pueden llamar *"**seudoliófilos**"*. El análisis de la influencia de diferentes factores, en particular, de la adsorción de las sustancias tensioactivas, sobre la interacción de las partículas coloidales de los sistemas dispersos libres que están en contacto, sirve de base teórica para gobernar la estabilidad de los sistemas dispersos liófobos.

5.-Coagulación

La particularidad específica de manifestación del movimiento térmico en los sistemas dispersos libres consiste en que a la par de su papel estabilizador, éste puede ejercer un influjo desestabilizador. Esta acción desestabilizadora del movimiento térmico es característica para los sistemas típicamente liófobos (inestables con respecto a la agregación, o sea, que no pertenecen a los seudoliófilos). Como se demostrará más adelante, precisamente para estos sistemas el movimiento térmico resulta interferir como el mecanismo que asegura el desarrollo del proceso de coagulación de las partículas.

En los sistemas dispersos libres que inicialmente poseen estabilidad de sedimentación, la coagulación de las partículas de la fase dispersa, al igual que su agrandamiento debido a la sucesiva coalescencia o destilación térmica, puede llevar a la pérdida de la estabilidad de sedimentación por el sistema. Al mismo tiempo, la coagulación puede no acompañarse de una visible estratificación de sedimentación del sistema; tal cosa se observa en los casos en que la agregación de las partículas da lugar al desarrollo de una red espacial continua de partículas que llena todo el volumen del sistema, es decir, da lugar a la formación de un ***sistema disperso ligado***: un gel (véase el capítulo XI).

Por otra parte, en los sistemas inestables desde el punto de vista de sedimentación, la precipitación de las partículas puede acelerar sustancialmente su agregación durante la llamada coagulación ortocinética (véase el punto 32). Análogamente, la aceleración de la coagulación y de la subsiguiente coalescencia de las partículas puede alcanzarse también durante la sedimentación de la fase dispersa en un campo centrífugo de una centrífuga.

En los ***sistemas dispersos ligados*** (al igual que en sistemas con propiedades parecidas con una alta concentración de la fase dispersa, donde las partículas se ven acercadas "a la fuerza") las partículas pueden quedar separadas por capas intercaladas del medio o puede ocurrir un desalojo completo de las últimas. La ruptura de la capa intermedia (intercalada) significa la aparición de un contacto directo para partículas sólidas

y la fusión total para gotas y burbujas. Respectivamente, la velocidad de destrucción de los sistemas dispersos depende sustancialmente de la estabilidad de estas capas intermedias, de su capacidad de oponerse al desalojo. En este caso, la estabilidad de las capas intercaladas del medio de dispersión y, en primer lugar, del medio líquido, puede cambiar sustancialmente por acción de sustancias tensioactivas. Un modelo característico que permite analizar las propiedades de las capas intercaladas del medio y, por consiguiente, también la naturaleza de la estabilidad de los sistemas dispersos a los procesos de coagulación y de coalescencia lo representan las películas de espuma y de emulsión: elementos individuales de los sistemas dispersos correspondientes, así como las películas finas de líquido humectante en la superficie de un sólido.

6.-Películas finas y presión de acuñamiento

Se analizarán más detalladamente las propiedades de la película fina que se produce al acercarse dos volúmenes de la fase 1 en el medio 2 **(Figura IX-3)**. Considérense como planas y paralelas a las superficies que limitan la película , teniendo en cuenta al mismo tiempo que tal película de espesor h entra en contacto en los bordes con el volumen macroscópico del medio 2. Esta capa del medio intercalada que separa dos fases iguales suele denominarse ***película simétrica bilateral***. El adelgazamiento de esta película es acompañado por el escurrimiento de una parte del medio desde la película (del huelgo) a la fase en volumen 2; la velocidad de adelgazamiento de la película y, por consiguiente, su estabilidad está relacionada con la acción de una serie de factores tanto termodinámicos, que son determinados tan sólo por el espesor de la capa intercalada del medio, como cinéticos, que representan una función del espesor de la capa intercalada y del tiempo.

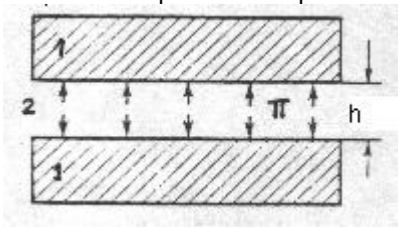


Figura IX-3.-Presión de acuñamiento en películas finas.

La aparición de estabilidad termodinámica en la película fina está relacionada, de acuerdo con Deriaguin, con el ***solapado de las superficies de ruptura de las fases***: de aquellas zonas de transición cerca del límite de las fases 1 y, 2 de espesor δ en las cuales las densidades de la energía libre y de otras magnitudes extensivas varían desde los valores correspondientes a la fase 1 hasta los característicos para el volumen de la fase 2 (véase el capítulo I). Si los volúmenes de la fase 1 se encuentran a una distancia grande en comparación con las dimensiones de las zonas de transición ($h >> 2\delta$), la energía libre interfasial por unidad de su superficie de la película bilateral F_{pel}, es igual al doble de la energía interfasial específica σ del límite de separación de las fases 1 y 2: $F_{pel} = 2\sigma$. Ahora bien, si durante el acercamiento de los volúmenes de la fase 1 la película llega a ser tan delgada que su espesor resulta conmensurable con el parámetro lineal de la zona de transición δ (para $h \leq 2\delta$), entonces su ulterior adelgazamiento es acompañado de un solapado cada vez mayor de las zonas de transición y está relacionado con la realización del trabajo ΔW. En un proceso isotérmico el trabajo realizado sobre la película se acopia en forma de exceso de energía libre de la película $\Delta F_{pel} = \Delta W$. Por esta causa, para h < 2_ la energía libre específica de la película será igual a

$$F_{pel}(h) = 2\sigma + \Delta F_{pel}(h) \qquad \text{(IX-6)}$$

La variación de la energía del sistema cuando disminuye el espesor de la película puede considerarse como resultado de la acción en ésta de cierto exceso de presión llamado por Deriaguin ***presión de acuñamiento***. La presión de acuñamiento $\Pi = \Pi(h)$ es la presión en exceso que es necesario aplicar a las superficies que limitan la película fina para que su espesor h quede constante o pueda variarse de modo reversible en un proceso termodinámico de equilibrio, es decir, para que el sistema se encuentre en estado de equilibrio termodinámico. La presión de acuñamiento puede considerarse como presión en exceso (en comparación con los volúmenes de las fases 1 y 2) que actúa por el lado de la capa intercalada sobre las superficies que la limitan y que tiende a separarlas como una cuña ("acuñarlas"). Con el fin de disminuir (en un proceso de equilibrio) el espesor de la fapa intercalada en una magnitud dh, es necesario realizar un trabajo igual a $dW = -\Pi(h)dh$. De acuerdo con esto, la relación entre la presión de acuñamiento Π, la energía de la película y su espesor es

$$\Pi = -\frac{dF_{pel}}{dh} = -\frac{d\Delta F_{pel}(h)}{dh} \qquad \text{(IX-7)}$$

Por su sentido, esta relación es análoga a la expresión p = - dF/dV que describe la relación de la presión de volumen, con la energía libre y del volumen de la fase. Por consiguiente,

$$\Delta F_{pel} = - \int_{\infty}^{h} \Pi(h)\, dh \qquad \text{(IX-8)}$$

La magnitud F_{pel} representa el exceso (en comparación con el volumen) de energía libre por unidad de área de la película y sus dimensiones son J/m^2; respectivamente, la presión Π puede considerarse también como la densidad de la energía libre en exceso de la película referida a la unidad de volumen de la película, con dimensiones de J/m^3.

La presión de acuñamiento puede ser tanto positiva, o sea, impedir el adelgazamiento de la película, como negativa, es decir, contribuir a su adelgazamiento. Si el medio de dispersión es el aire (más exactamente, el vacío), la presión de acuñamiento es negativa. Por cuanto esta presión puede ser determinada por factores de distinta naturaleza, se suele hablar, siguiendo a Deriaguin, acerca de diferentes componentes de esta magnitud. La ***componente molecular*** de la presión de acuñamiento a la cual está dedicado un párrafo posterior es producida por la atracción intermolecular; esta componente es comúnmente negativa, o sea, contribuye al acercamiento de las partículas y a la alteración de la estabilidad de agregación de los sistemas dispersos. La ***componente electrostática iónica*** de la presión de acuñamiento (véase el punto 23) puede servir como ejemplo de un factor más elaborado teóricamente que asegura la estabilización de los sistemas dispersos.

7.-Efectos capilares de primer género

A la par de la presión de acuñamiento (que se considera a veces como manifestación de ***efectos capilares de segundo género,*** es decir, aquellos que están relacionados con la dependencia entre la magnitud σ y los parámetros geométricos de la fase (en el caso de arriba, con respecto al espesor de la capa intercalada h) para los sistemas concentrados con límites de separación de las fases fácilmente movibles (espumas y emulsiones), una función importante en la energética (y en la dinámica) del proceso de adelgazamiento de las películas lo pueden desempeñar los ***fenómenos capilares de primer género***. Estos están relacionados con la curvatura de la superficie en la zona de contacto de la película con la fase macroscópica o en lugares de contacto de tres películas. Como se ve en la **Fig. IX-4** en estos sectores se forma una superficie cóncava bajo la cual la presión está reducida a la magnitud de la presión capilar $p_\sigma < 0$; como se ha demostrado en el capítulo I, dicha presión es igual a $\sigma(1/r_1 + 1/r_2)$, donde r_1 y r_2 son los radios principales de curvatura del menisco que rodea la película, el cual, para las espumas y emulsiones, lleva el nombre de ***canal de Gibbs-Plateau***.

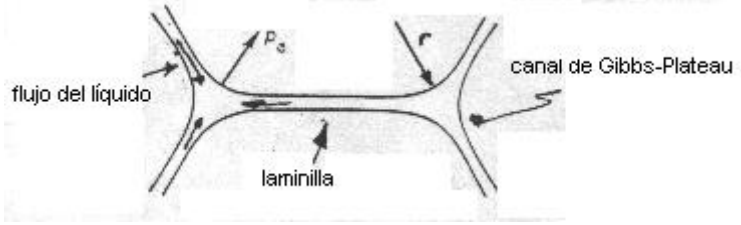


Figura IX-4.- Presión capilar en los canales de Gibbs - Plateau de una espuma.

Si una película unitaria de pequeña extensión está rodeada de un ancho canal de Gibbs-Plateau, se puede considerar que las superficies del canal son aproximadamente esféricas, de modo que $r_1 = r_2 = r$ y $|P_\sigma| = 2\sigma/r$. En el caso de una película de grandes dimensiones y rodeada de un canal fino, su superficie es aproximadamente cilíndrica, es decir, $r_1 = r$, $r_2 = \infty$ y $|P_\sigma| = \sigma/r$. La película se encuentra en equilibrio con el canal que la rodea cuando la presión capilar P_σ es de igual valor absoluto que la presión de acuñamiento Π.

En las laminillas la presión es la que hay en el interior de las burbujas (P_o), mientras que en los canales de Gibbs - Plateau la presión es:

$$P_{GP} = P_o - P_\sigma$$

y consecuentemente el líquido de las laminillas tiende a fluir a los canales de Gibbs-Plateau y de allí a drenar hacia abajo. Las laminillas se adelgazan y finalmente se rompen.

4.-Interacciones moleculares en los sistemas dispersos

Como se ha señalado en el capítulo I, una particularidad esencial de las fuerzas intermoleculares de

dispersión consiste en su carácter aditivo (por lo menos, aproximado): la interacción de dos volúmenes de fases condensadas separadas por un huelgo es el resultado de sumar la atracción de todas las moléculas individuales que constituyen estos volúmenes. Si el ancho del huelgo supera notablemente las distancias moleculares y las fuerzas no dispersivas resultan ya imperceptibles, entonces, prácticamente, la energía de interacción U(h) es completamente determinada por las fuerzas de dispersión. A raíz de ello, el papel de las interacciones de dispersión es especialmente importante en los sistemas dispersos, en los cuales cada partícula representa un microvolumen de fase condensada con dimensiones grandes en comparación con las moleculares. En este caso, ya a distancias notables (mayores que las moleculares, pero conmensurables con el tamaño de las propias partículas) puede tener lugar una compensación parcial de las interacciones de dispersión, es decir, una "saturación" parcial de las fuerzas superficiales. Este factor corresponde a la aparición entre las partículas de la fase dispersa de fuerzas de atracción.

Para dos partículas separadas por un fino huelgo plano de espesor h, la energía de atracción por unidad de área del huelgo U_{mol} es descripta por la expresión, obtenida en el capítulo I:

$$U_{mol}(h) = - \frac{A}{12\pi h^2} \qquad \text{(IX-9)}$$

donde la constante de Hamaker A es determinada por el número de moléculas por unidad de volumen n de las fases en interacción, por su polarizabilidad α_m, y la energía de ionización $h\nu_o$:

$$A = 3\pi h\nu_o\alpha_m^2 n^2/4.$$

La diferenciación de esta expresión con respecto al espesor del huelgo permite hallar la componente molecular de la presión de acuñamiento que actúa entre dos fases condensadas separadas por el vacío:

$$\Pi_{mol} = - \frac{dU_{mol}}{dh} = - \frac{A}{6\pi h^3} \qquad \text{(IX-10)}$$

El signo negativo de la presión de acuñamiento evidencia la tendencia de las fases a aproximarse bajo la acción de las fuerzas de atracción intermolecular.

Las expresiones (IX-9) y (IX-10) son válidas también para una ***película libre*** de fase condensada, es decir, para una película simétrica que linda por ambos lados con una fase gaseosa (más exactamente, con el vacío).

De este modo, las energías de las interacciones moleculares en la película y en el sisterna de dos fases condensadas separadas por un huelgo fino son iguales; también son iguales en estos sistemas los valores de las presiones de acuñamiento, siendo en este caso $U_{mol} \propto -h^{-2}$ y $\Pi_{mol} \propto -h^{-3}$. Sin embargo, cabe señalar que esta coincidencia de las energías y de las presiones de acuñamiento en las películas y en los huelgos entre las fases condensadas es válida sólo para valores de h pequeños en comparación con la longitud de onda característica de la interacción de dispersión $\lambda_o = c/\nu_o$, donde c es la velocidad de la luz.

Si los espesores de las películas (de los huelgos) se hacen conmensurables con λ_o, se genera el efecto llamado ***"retardo electromagnético"*** relacionado con la velocidad finita de propagación de las ondas electromagnéticas. Como han demostrado H. Casimir y D. Polder, con espesores tan grandes de las películas el exponente de la potencia n en la expresión

$$u = - \frac{a_1}{R^n} + \frac{b_1}{R^m} \qquad \text{(IX-11)}$$

para el potencial de atracción de las moléculas llega a ser igual a siete. Consecuentemente, la energía de la película resulta inversamente proporcional a la tercera potencia, y la presión de acuñamiento, a la cuarta potencia del ancho del huelgo h, es decir, $U_{mol} \propto -h^{-3}$ y $\Pi \propto -h^{-4}$. Para huelgos y películas tan anchos, el coeficiente de proporcionalidad en la ecuación (I-21) depende del índice de refracción del medio a través del cual se realiza la interacción de las moléculas. Esta circunstancia conduce a que las magnitudes U_{mol} y Π para películas y huelgos entre las fases condensadas se diferencian; el examen que sigue se fundamentará en la variante simple de las interacciones de London entre las fases condensadas, sin tener en cuenta el retardo electromagnético.

En la interacción de dos fases diferentes (como se ha señalado en el capítulo III) la constante de Hamaker es determinada por la polarizabilidad dc las moléculas y por la densidad de ambas fases, con la particularidad de que $A_{12} \approx (A_1A_2)^{1/2}$. Para ***sistemas trifásicos***, en los cuales cada una de las tres fases tiene una concentración considerable de moléculas, es necesario tener en cuenta la interacción de las fases, o sea, utilizar tres constantes de Hamaker A_{ij} donde los subíndices se refieren a las fases correspondientes. La disminución

del espesor de la capa intercalada lleva al acercamiento y al aumento de la interacción de las fases 1 y 3, así como a la infiltración del medio 2 desde la capa intercalada hacia la fase en volumen; los sumandos correspondientes a ello deben entrar en la expresión final con signo negativo. Simultáneamente, el adelgazamiento de la capa intercalada da lugar al "desprendimiento" de la fase 2 de las fases 1 y 3, de modo que los sumandos correspondientes deben entrar con signo positivo. Análogamente a este razonamiento cualitativo, un análisis más estricto demuestra que las expresiones para la energía de interacción U_{molI} y la presión de acuñamiento Π_{molI} tienen en este caso la siguiente forma:

$$U_{mol} = - \frac{A_{13} + A_{22} - A_{12} - A_{23}}{12\pi h^2} = - \frac{A^*}{12\pi h^2} \qquad \text{(IX-12)}$$

$$\Pi_{mol} = - \frac{A_{13} + A_{22} - A_{12} - A_{23}}{6\pi h^3} = - \frac{A^*}{6\pi h^3} \qquad \text{(IX-13)}$$

donde la magnitud A^* es la constante compleja de Hamaker (véase el capítulo III**)**. Dependiendo de la relación entre los valores de las constantes dc Hamaker de interacción de las fases participantes A_{13}, A_{22}, A_{12} y A_{23}, el signo de la presión de acuñamiento puede ser aquí tanto negativo, como positivo.

Para películas simétricas del tipo 121 las expresiones (IX-12) y (IX-13) toman la siguiente forma:

$$U_{mol} = - \frac{A_{11} + A_{22} - 2A_{12}}{12\pi h^2} = - \frac{A^*}{12\pi h^2} \qquad \text{(IX-12a)}$$

$$\Pi_{mol} = - \frac{A_{11} + A_{22} - 2A_{12}}{6\pi h^3} = - \frac{A^*}{6\pi h^3} \qquad \text{(IX-13a)}$$

donde la constante compleja de Hamaker A^*, como se ha señalado en el capítulo III, es igual, aproximadamente, a $[(A_{11})^{1/2} - (A_{22})^{1/2}]^2$.

De este modo, para las películas simétricas la componente molecular de la presión de acuñamiento es negativa, lo que corresponde a la tendencia al adelgazamiento de la capa intercalada del medio que separa las fases iguales. Al mismo tiempo, es importante subrayar que en tales sistemas el valor de la constante compleja de Hamaker es tanto menor cuanto más cercana sea la naturaleza de las fases en interacción: la fase dispersa y el medio de dispersión; si las fases en contacto tienen estructura y composición química muy cercanos, la magnitud A_* puede disminuir hasta valores muy bajos, del orden de 10^{-21} J (10^{-14} ergios) o inferiores; esta circunstancia da lugar a un cambio de la naturaleza de la estabilidad de los sistemas dispersos.

9.-La teoría macroscópica de las fuerzas de van der Waals

Cualitativamente, el mismo resultado se puede obtener mediante un análisis más riguroso de las interacciones moleculares en los sistemas dispersos basado en la *llamada* ***teoría macroscópica de las fuerzas de van der Waals*** desarrollada en los trabajos de E. M. Lifshits, I. E. Dzialoshinski y L. P. Pitaievski. A diferencia de la teoría microscópica de Hamaker, la macroscópica no contiene la suposición simplificada acerca del carácter aditivo de la interacción de las moléculas, que forma la base de la suma realizada en el capítulo I. La influencia recíproca de las moléculas en las fases condensadas puede cambiar los valores de la polarizabilidad y de las energías de ionización en comparación con sus valores para las moléculas individuales, dando lugar a un carácter no aditivo de las acciones moleculares.

La base de la teoría macroscópica de la interacción molecular de las fases condensadas es la idea acerca de las fluctuaciones del campo electromagnético que existen en estas fases, y que salen fuera de los límites de las fases y, al entrar en interacción en el huelgo, producen las fuerzas de atracción intermolecular. El carácter cuántico de tales fluctuaciones da lugar a que el aporte principal a las interacciones lo hacen las llamadas oscilaciones "cero" que no dependen de la temperatura: solamente a temperaturas muy altas es necesario tomar en consideración la naturaleza, relacionada con la temperatura, de las fluctuaciones. La frecuencia característica de las fluctuaciones del campo electromagnético puede hallarse basándose en las propiedades típicas de la fase condensada, a saber, a partir de la dependencia con la frecuencia ω de los coeficientes de la absorción de la luz k_i verdadera (no relacionada con la dispersión de la luz; véase el capítulo VI) en las fases en contacto. Para un estudio detallado de este tema, y de la constante de Hamaker retardada, véase el apunte “Fuerzas Intermoleculares” de P. C. Schulz, en el repositorio digital de la Biblioteca Central de la Universidad Nacional del Sur.

10.-Caso de tres fases diferentes

Sin exponer detalladamente esta complicada teoría física, se inserta a continuación sin deducción la expresión que se desprende de dicha teoría y que se utiliza con frecuencia para la constante compleja de Hamaker en el caso más general de dos fases semiinfinitas 1 y 3 separadas por una película de fase 2:

$$A^* = \frac{3h}{16\pi}\int_0^{\infty} \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(\varepsilon_3 - \varepsilon_2)}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)(\varepsilon_3 + \varepsilon_2)}\, d\xi \qquad \text{(IX-14)}$$

En esta expresión las magnitudes ε_i que son funciones de la variable ξ (xi) son determinadas por los coeficientes de absorción k_i de las fases correspondientes en función de la frecuencia ω:

$$\varepsilon_i = 1 + \frac{2}{\pi}\int_0^{\infty} \frac{k_i(\omega)c}{(\omega^2 + \xi^2)}\, d\omega \qquad \text{(IX-15)}$$

donde c es la velocidad de la luz. Nótese que en el límite, para $\xi = 0$, las magnitudes ε_i son iguales a las constantes dieléctricas de las fases correspondientes.

Para el cálculo de las constantes de Hamaker de acuerdo con la teoría de Lifshitz, es necesario conocer las características ópticas de las fases condensadas; actualmente, tales cálculos se han efectuado para una serie de sistemas simples que incluyen dos fases iguales separadas por el vacío. Para el agua, por ejemplo, estos cálculos proporcionaron los valores de $5{,}13.10^{-20}$ J ($5{,}13.10^{-13}$ ergios), y para el cuarzo, $5{,}47.10^{-20}$ J ($5{,}47.10^{-13}$ ergios).

Para una película simétrica ($\varepsilon_1 = \varepsilon_3$) en el numerador de la expresión para A^* entra el cuadrado de la diferencia ($\varepsilon_1 - \varepsilon_2$), lo que concuerda con la relación (IX-12a).

11.-Caso de partículas de tamaño finito

Al pasar desde el examen de la interacción molecular de fases condensadas separadas por una capa intercalada de medio de dispersión al análisis de la interacción molecular de las partículas de una fase dispersa, es necesario señalar, en primer término, que la energía y la fuerza de interacción se deben referir al par de partículas en su conjunto, y no a la unidad de área de la capa intercalada, como se hizo antes. En este caso es preciso tener en cuenta que la energía de interacción y la magnitud de la presión de acuñamiento, además de la distancia entre las partículas y el valor de la constante compleja de Hamaker, son determinadas también por las dimensiones y la forma de las partículas en interacción.

Así, por ejemplo, para dos partículas esféricas con un mismo radio r siendo R la distancia entre los centros de las partículas y el ancho mínimo del huelgo entre sus superficies igual a h = R - 2r, la integración de las interacciones moleculares verificada por Hamaker dio la expresión general de la energía de atracción de las partículas:

$$u_{esf} = -\frac{A}{6}\left[\frac{2r^2}{R^2 - 4r^2} + 2\frac{r^2}{R^2} + \ln\left(1 - 4r^2/R^2\right)\right] \qquad \text{(IX-16)}$$

Recalquemos que la magnitud u_{esf}, al igual que A, tiene dimensión de energía.

Para una distancia grande entre los centros de las partículas (R >> r) la fórmula (IX-16), por desarrollo de los sumandos en series:

$$\ln\left(1 - 4r^2/R^2\right) \approx -4r^2/R^2 - 8r^4/R^4 - 64r^6/3R^6$$

y

$$\frac{2r^2}{R^2 - 4r^2} \approx 2r^2/R^2 + 8r^4/R^4 + 32r^6/R^6$$

puede reducirse a una forma análoga a la expresión para la interacción entre las moléculas (primer sumando en la expresión (1-18a))

$$u_{esf} \approx -\frac{16}{9}\frac{Ar^6}{R^6} = -\frac{(4\pi r^3 n_1)^2}{3}\frac{A_1}{R^6} \qquad \text{(IX-16a)}$$

donde n_1 es el número de moléculas por unidad de volumen de la partícula. En otro caso límite, cuando el tamaño de las partículas es mucho mayor que el espesor del huelgo entre éstas: r >> h = R - 2r (**Fig. IX-5)**, la aportación principal a la expresión para u_{esf} la hace el primer sumando entre paréntesis, que puede representarse en la forma

$$\frac{2r^2}{R^2 - 4r^2} = \frac{2r^2}{(R - 2r)(R + 2r)} \approx \frac{2r^2}{h(h + 4r)} \approx \frac{r}{2h}$$

Por consiguiente, $u_{esf} \approx -\frac{Ar}{16h}$

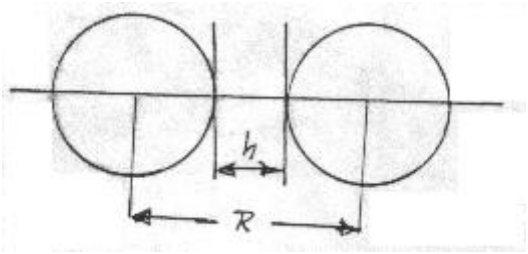


Figura IX-5.-Partículas esféricas separadas por un huelgo estrecho.

En la interacción de dos partículas esféricas separadas por una fina capa intercalada del medio de dispersión, su energía de atracción se describe por la expresión

$$u_{esf} \approx -\frac{A^* r}{16h} = \pi h r U_{moléc.}$$

donde en la segunda igualdad se toma en consideración la relación (IX-12a). La fuerza de interacción de las partículas en este caso es igual a

$$F \approx -\frac{A^* r}{12h^2} \qquad \text{(IX-17)}$$

De acuerdo con las relaciones (IX-16b) y (IX-17) la fuerza de atracción de dos partículas esféricas iguales puede representarse como

$$F(h) = \pi r U_{moléc}(h) \qquad \text{(IX-18)}$$

Deriaguin obtuvo una expresión análoga válida para cualquier carácter de las fuerzas de interacción, es decir, del potencial U(h) para superficies curvas de cualquier forma:

$$F(h) = \pi h U(h) = \pi k \, \Delta F_{pel}(h) \qquad \text{(IX-18a)}$$

donde k es un parámetro geométrico determinado por la curvatura de las superficies en contacto. Para dos partículas esféricas de radios distintos r' y r'' : $k = 2r'r''/(r' + r'')$; para dos cilindros orientados uno respecto al otro bajo un ángulo recto, $k = 2(r'r'')^{1/2}$.

12.-Medición de la constante de Hamaker

La expresión (IX-17) nos indica uno de los caminos posibles más directos para determinar la constante de Hamaker A y estudiar las fuerzas de atracción molecular entre fases condensadas, a saber, la medición directa de la fuerza de atracción entre superficies sólidas con curvatura conocida en función de la distancia h. Tales mediciones fueron realizadas por primera vez por B. V. Deriaguin e I. I. Abrikósova en los experimentos con lentes de cuarzo (con radios de curvatura de 10 y de 25 cm), así como con una lente y una placa de cuarzo plana.

Los experimentos se llevaron a cabo con la ayuda de una balanza especialmente diseñada, en la cual se mantenía de manera automática una distancia prefijada entre la placa y la lente y se medía el esfuerzo

necesario para lograrlo. Estas mediciones dieron la posibilidad de evaluar la magnitud de la constante de interacción y confirmar la ley de variación de la fuerza con la distancia (preferentemente, las distancias correspondían a una interacción molecular con retardo). Más tarde, la determinación de la componente molecular (y de otras) de la presión de acuñamiento se realizó para diversos sistemas y por una serie de diferentes métodos. Las investigaciones en este ámbito se desarrollan en Australia (B. Ninham, J. Israelachvili), Holanda (F. van Voorst Vader), Alemania (H. Sonntag).

Al mismo tiempo, de un modo relativamente sencillo se puede determinar la ***fuerza de cohesión***, es decir, el valor máximo de la fuerza de atracción de las partículas, recurriendo a la medición directa de la fuerza F_1 necesaria para desprender unas de otras partículas macroscópicas (lo suficientemente grandes) de radio r_1. Esto permite, por una parte, evaluar a partir de las mediciones de F_1 la fuerza de cohesión $F_2 = (r_2/r_1)F_1$ para partículas de iguales propiedades fisicoquímicas pero pequeñas, en las dispersiones reales, por ejemplo, con un radio $r_2 \approx 10^{-8}$ m (es decir, en los casos en que no pueden realizarse mediciones directas de tal género).

13.-Energía de interacción específica de dos superficies planas paralelas

De acuerdo con la ecuación de Deriaguin (IX-18a), por la fuerza de cohesión F_1 se halla la ***energía específica de interacción de dos superficies planas paralelas*** $U(h_o)$ que se encuentran a la distancia do equilibrio ho, a saber: $-U(h_o) = F_1/\pi r_1$. El valor de h_o es aproximadamente igual a la distancia intermolecular b en el volumen de la fase condensada (o al tamaño de las moléculas adsorbidas del medio). Para $h > h_o$ actúan fuerzas de atracción de distinta naturaleza (en adelante, para mayor sencillez, se limita la discusión a interacciones de dispersión); para $h < h_o$ aumenta bruscamente la repulsión de Born.

La distancia h_o corresponde al mínimo de energía específica de interacción (de energía libre en exceso de la película) $U(h_o) = F\,\Delta_{pel}(h_o)$ **(Fig. IX-6)**; éste se denomina primario, o bien, mínimo próximo de potencial.

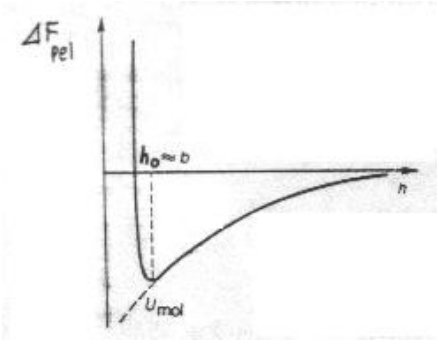


Figura IX-6.-Variación de la energía libre en exceso de una película (ΔF_{pel}) en función del espesor h.

Aquí se debe tener presente que en el acercamiento de las superficies (adelgazamiento de la película) las fuerzas de atracción crecen con relativa lentitud, en el caso dado (para interacciones de dispersión) de acuerdo con la ley $1/h^3$; por el contrario, hasta cierto valor lo suficientemente pequeño de h las fuerzas de repulsión en la práctica no se dejan sentir, pero después, a medida que sigue disminuyendo h, crecen de forma extraordinariamente brusca, por ejemplo, de acuerdo con la ley $1/h^n$, donde $n \approx 10$. Como resultado, en el acercamiento de las superficies hasta la distancia de equilibrio h_o, la parte prevaleciente de trabajo corresponde a las fuerzas de atracción, y la profundidad del mínimo primario de potencial es en valor absoluto próxima al trabajo de las fuerzas de atracción, es decir, a la componente molecular de la energía $\Delta F_{pel}(h)$, como se advierte de la **Fig. IX-6.**

La energía de interacción de la partículas $u_{esf}(h)$ también tiene un mínimo para distancias próximas a $h_o \approx b$. Para las partículas de un sol de radio r_2 la profundidad de este mínimo es igual (en valor absoluto) a la energía de cohesión u_k durante el contacto entre una pareja de partículas en el coagulado. La medición de la fuerza de cohesión F_i de partículas macroscópicas permite evaluar esta magnitud, de acuerdo con las expresiones (IX-16b) y (IX-17):

$$u_h \approx \frac{A^* r_2}{12 h_o} = (r_2/r_1)F_1 h_o \qquad \text{(IX-19)}$$

Tomando en consideración la expresión (IX-16b) se tiene también

$$u_k \approx -\pi r h_o U_{mol}(h_o) \qquad \text{(IX-20)}$$

Cabe señalar que precisamente esta magnitud u_k se ha utilizado antes (véase el punto 1) como criterio

que determina las condiciones de equilibrio peptización ↔ coagulación y de estabilidad termodinámica de un sistema disperso frente a la coagulación. De acuerdo con la expresión (IX-4a), un sistema disperso es estable si $u_k \leq 2ß^*k_BT/Z$, lo cual para $ß^* \approx 10$ a 20 y $Z \approx 2$ a 3 es aproximadamente de 10 a $15k_BT$.

14.-La condición de estabilidad a la agregación de sistemas dispersos

Las relaciones (IX-19) y (1X-18a) permiten escribir la condición de estabilidad a la agregación de un sistema disperso de una forma algo diferente, introduciendo explícitamente la magnitud $U(h_o)$ que se determina experimentalmente. Al sustituir en la ecuación (IX-4a) la expresión $-U(h_o) = u_k\pi r h_o$ obtenida de las relaciones mencionadas se halla:

$$-U(h_o) \leq U_c \approx \frac{2\beta^*k_BT}{Z\pi r h_o} \qquad \text{(IX-21)}$$

Entonces, para $-U(h_o) > U_c$, el sistema es inestable: la peptización es imposible. La magnitud U_c caracteriza la profundidad crítica del mínimo primario (en J/m^2) para la cual la ulterior coagulación se convierte en termodinámicamente desventajosa: en el sistema se establece un equilibrio entre los procesos de peptización y de coagulación. Para un sistema disperso con partículas de radio $r \approx 10^{-8}$ m, para $h_o \approx 2.10^{-10}$ m la condición de este equilibrio (valores de $u_k \approx 10$ a 15 k_BT) corresponde a un valor de U_c igual a varios (hasta 10) mJ/m^2.

De acuerdo con lo expuesto en el capítulo I, la magnitud $-U(h_o)$ no supera el doble de la tensión superficial del límite interfasial de separación: $-U(h_o) < 2\sigma$. Por consiguiente en el sistema examinado es posible la estabilidad termodinámica a la agregación (el carácter "seudoliófilo" del sistema) para valores de σ que alcanzan varios mJ/m^2, lo que supera considerablemente (más que en un orden de magnitud) el valor crítico de σ que determina la condición de la total estabilidad termodinámica de los sistemas liófilos verdaderos, a los cuales está dedicado el capítulo VIII. De este modo, cuando se describen los sistemas seudoliófilos que se generan durante la dispersión espontánea de agregados, el valor crítico de la energía libre específica de interacción de las partículas U_c desempeña el mismo papel que la tensión superficial crítica σ_c en el caso de sistemas liófilos verdaderos. Las condiciones de estabilidad de los sistemas dispersos a la coagulación, analizadas anteriormente incluyendo las evaluaciones de los parámetros críticos U_c y u_k, han obtenido una confirmación experimental directa (véase el capítulo X).

Se debe señalar que los valores críticos de la energía de interacción de las partículas U_c y u_k) dependen de una serie de parámetros y se desviarán hacia uno u otro lado durante su variación. Así por ejemplo, para un aumento del grado de dispersión del sistema: la disminución de r, conservándose el valor de $h_o \approx 2.10^{-10}$ m, la energía de cohesión de las partículas que están en contacto u_k disminuye y en consecuencia la condición de estabilidad del sistema a la coagulación puede cumplirse con mayores valores de U_c (y, más aún de σ), es decir, el límite de estabilidad termodinámica se desplaza a la zona de sistemas más liófobos. La disminución de la concentración de las partículas de la fase dispersa (el aumento del parámetro $ß^*$) influye en esta misma dirección sobre las magnitudes U_c y u_k .

Como se ha demostrado con anterioridad (véase la relación IX-19), la energía de la interacción molecular de las partículas depende de la naturaleza de la fase dispersa y del medio de dispersión, lo que se refleja por la magnitud de la constante compleja de Hamaker A^*. Teniendo en cuenta esta circunstancia, la condición de estabilidad del sistema a la coagulación puede representarse en la siguiente forma:

$$\beta^*k_BT \geq \frac{(1/2)ZA^*r}{12h_o} \qquad \text{(IX-21a)}$$

Puesto que $\beta^* = \ln(n_a/n_p)$, la concentración de equilibrio de las partículas peptizadas n_p sobre el agregado puede expresarse como:

$$n_p = n_a \exp\left(-\frac{ZA^*r}{24h_ok_BT}\right) \qquad \text{(IX-22)}$$

lo que corresponde a la relación (IX-5).

Para sistemas liófobos típicos con un valor característico de $A^* \approx 10^{-19}$ J (por ejemplo, dispersiones de hidrocarburos sólidos en agua), para $r \approx 10^{-8}$ m y $h_o \approx 2.l0^{-10}$ m, la energía de interacción de las partículas en contacto, de acuerdo con la expresión (IX-19), es de:

$$u_k = \frac{10^{-19}.10^{-8}}{} \approx 4.10^{-19}\ J \approx 100k_BT$$

$12x2x10^{-10}$

lo que supera sustancialmente el valor de $u_k \approx 10$ a 15 crítico para tales sistemas y corresponde a plena inestabilidad termodinámica. Con el fin de lograr que el sistema examinado llegue a ser estable a la agregación, el valor de la constante compleja de Hamaker A^* debe ser disminuido hasta por lo menos 10^{-20} J[77], o bien, tienen que actuar factores de estabilización de otra naturaleza (otras componentes de la presión de acuñamiento) que aseguren la disminución de la cohesión de las partículas en contacto. La naturaleza de estos factores de estabilidad y las condiciones de estabilización de los sistemas dispersos se analizan en los párrafos que siguen.

15.-Factores de estabilización de los sistemas dispersos

Como se ha señalado con anterioridad, los sistemas dispersos liófobos, debido a un gran exceso de energía libre superficial en el límite de separación de las fases, son termodinámicamente inestables en comparación con los correspondientes sistemas macroheterogéneos. Al mismo tiempo, muchos sistemas dispersos liófobos pueden ser estables desde el punto de vista de agregación, manteniendo esta estabilidad durante un lapso arbitrariamente prolongado. En tales sistemas actúan diversos factores que contribuyen a la estabilización. A continuación se examinan los factores termodinámicos y cinéticos de estabilización de los sistemas dispersos.

16.-*Elasticidad eficaz de las películas con capas de adsorción de sustancias tensioactivas*. El aumento de las dimensiones de la película relacionado, por ejemplo, con su deformación (flexión, dilatación) bajo una acción externa, conduce a la variación de las condiciones de equilibrio de la capa de adsorción, con la disolución de sustancias tensioactivas en la parte de volumen de la película. Si la deformación transcurre lentamente y el espesor de la película es pequeño, su dilatación provoca la migración de una parte de las moléculas de sustancia tensioactiva del volumen a la superficie de la película, es decir, la disminución de la concentración de la sustancia tensioactiva en el volumen; como consecuencia, disminuye la adsorción de equilibrio y entonces aumenta la tensión superficial ***(efecto Gibbs).*** La dependencia de la tensión superficial con respecto al área de la película que surge por esto, es equivalente a la existencia de un módulo eficaz de elasticidad igual a:

$$E_{ae} = 2\frac{\Delta\sigma}{\Delta A/A}\Big|_{\Delta A\to 0} = 2\frac{d\sigma}{d\ln A} \qquad \text{(IX-23)}$$

La aparición de la elasticidad eficaz es de especial importancia para las emulsiones, en las cuales la tensión interfasial es pequeña y no puede asegurar, de por sí, la estabilidad de la superficie contra la deformación durante las acciones accidentales. El efecto Gibbs pertenece al número de factores termodinámicos de estabilidad (aquí se tiene en cuenta la naturaleza del efecto, sin embargo, no se supone, ni mucho menos, que este factor puede asegurar una alta estabilidad).

Si la velocidad de dilatación de la película es tan grande que en el tiempo de su deformación no puede establecerse el equilibrio entre la capa de adsorción y la parte interior (de volumen) de la película, entonces, el módulo de elasticidad eficaz resulta elevado. Esta circunstancia contribuye a un mayor aumento de estabilidad de las películas que en el caso de efecto de Gibbs de equilibrio y, consecuentemente, del sistema disperso. El grado de establecimiento de equilibrio entre la capa de adsorción y la parte interior de la película y, por consiguiente, también la magnitud del módulo de elasticidad eficaz, son determinados por la velocidad de difusión de la sustancia tensioactiva desde el volumen de la película hacia su superficie y dependen del tipo de sustancia tensioactiva. Durante una deformación rápida y, sobre todo, local, se altera también la distribución de equilibrio de la sustancia en la superficie de la película, lo que asimismo da lugar al aumento del módulo de elasticidad eficaz. En el caso dado un papel sustancial pertenece a la migración superficial de las moléculas de sustancia tensioactiva desde la zona con alta adsorción (la parte no deformada de la película) hacia la zona con menor Γ (la parte deformada). Este factor de estabilidad que se manifiesta en ausencia de equilibrio en la superficie y de equilibrio entre la capa de adsorción y la parte interior de la película se denomina ***efecto Marangoni***. (**Figura IX -7)**

[77] Esto es bien difícil, puesto que A* depende de los materiales del medio de dispersión y las partículas, por lo que cambiarlo implica cambiar la composición del sistema, A veces se puede hacer recubriendo la partícula con otro material, obteniendo partículas núcleo-coraza (*core-shell*) (V. § 28) pero es más fácil estabilizar modulando otros factores.

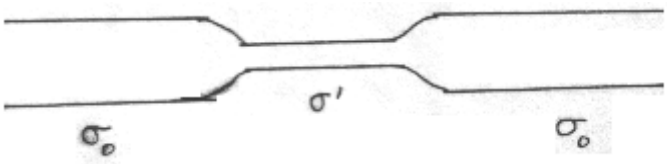


Figura IX-7.- La mayor tensión superficial en la zona central (adelgazada) hace que la superficie en esa zona disminuya a costa de las laterales, y consecuentemente tiende a hacer desaparecer el adelgazamiento local.

17.-***Repulsión electrostática de las partes difusas de las dobles capas eléctricas (componente iono-electrostática de la presión de acuñamiento)***. Este fenómeno representa el factor termodinámico de estabilidad de agregación de los sistemas dispersos. Este factor se analizará detalladamente en el punto 23.

A la par de ello, con arreglo a las condiciones de equilibrio establecidas por Deriaguin, se han introducido conceptos también acerca de otras componentes de la presión de acuñamiento que contribuyen a la estabilidad del sistema (es decir, positivas). A éstas pertenece, en particular, la componente ***estructural*** relacionada con el solapamiento de las capas límites del medio de dispersión que se producen junto a las superficies sólidas liófilas y tienen una estructura distinta a la del líquido en el volumen. Deriaguin examinó también la componente de adsorción de la presión de acuñamiento debida al solapamiento de las capas de adsorción difusas durante el acercamiento de las superficies. (**Figura IX-8**)

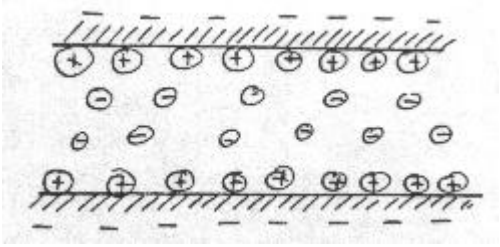


Figura IX-8.- a) Cuando se solapan las atmósferas iónicas, los contraiones son insuficientes para pantallear la carga de las superficies, produciendo una repulsión electrostática. b) Cuando se tocan las capas de solvente adsorbido estructuradas en las superficies, se produce una resistencia al acercamiento ulterior de las mismas.

18.-*La resistencia hidrodinámica al escurrimiento de la capa intercalada del medio* es uno de los factores cinéticos de estabilidad. El adelgazamiento de la capa intercalada del medio de dispersión en el proceso de coagulación está relacionado con el escurrimiento viscoso del líquido desde el estrecho huelgo entre las partículas. Para partículas sólidas la velocidad de flujo del líquido en el límite de separación de las fases es igual a cero, y en el centro del huelgo es máxima. La velocidad de disminución de la anchura del huelgo dh/dt entre dos superficies paralelas planas en forma de círculo de radio r **(Fig. IX-9)** está ligada con el volumen del líquido que escurre a través de la superficie lateral del huelgo cilíndrico por segundo, dV/dt, mediante la relación

$$dh/dt = -\frac{1}{\pi r^2} dV/dt$$

Si ΔP es cierto valor medio del exceso de presión bajo la cual se encuentra el líquido en el huelgo, entonces, de acuerdo con la ecuación de Newton (véase el , la magnitud dV/dt debe ser inversamente proporcional a la viscosidad del líquido η y directamente proporcional al gradiente de presión, es decir, a una magnitud del orden de $\Delta P/r$, así como al perímetro del huelgo $2\pi r$ a través del cual tiene lugar el escurrimiento del líquido y a cierto grado del espesor del huelgo h^n (por analogía con el flujo de líquido por un tubo capilar descrito por la ecuación de Poiseuille), es decir

$$dh/dt \propto -\frac{1}{\pi r^2} \cdot \frac{\Delta P}{\eta r} \cdot 2\pi r h^n$$

Del análisis de las dimensiones de las magnitudes que forman parte de esta expresión, se infiere que n = 3; la resolución rigurosa del problema da el coeficiente adimensional 2/3 en lugar de 2. De este modo

$$dh/dt = -\frac{2}{3} \cdot \frac{\Delta P h^3}{\eta r^2} \qquad \text{(IX-24)}$$

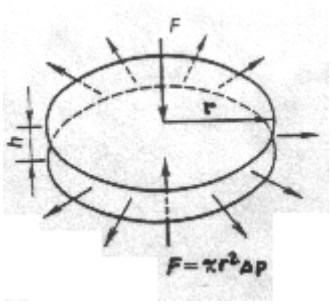


Figura IX-9.- Esquema para analizar la cinética de adelgazamiento de un huelgo por escurrimiento del líquido entre dos superficies planas.

Cuando el medio de dispersión es altamente viscoso, la resistencia al adelgazamiento de la capa intercalada puede asegurar una estabilidad muy elevada o, como por ejemplo en los vidrios, una estabilidad de hecho ilimitada del sistema a la coagulación y, por consiguiente, también a la coalescencia.

La presión ΔP y la fuerza total que comprime las superficies de la película $F = \pi r^2 \Delta P$ pueden tener diferente naturaleza dependiendo del tipo de películas (capas intercaladas líquidas entre superficies sólidas, películas que mojan en soportes sólidos, películas de espuma y de emulsión libres, etc.), del carácter de las condiciones límites en la zona de contacto de la película con la fase macroscópica, así como dependiendo del grado de desviación con respecto al equilibrio. Así, por ejemplo, la presión de acuñamiento Π juega en todos los casos mencionados un papel mayor o menor; para películas finas alejadas del estado de equilibrio termodinámico la magnitud ΔP puede, en la práctica, ser determinado por completo por el valor de Π. Para los sistemas con límites fácilmente movibles de separación entre la fase dispersa y el medio de dispersión, la función de ΔP lo puede desempeñar la presión capilar, que es de especial importancia para películas relativamente gruesas y para películas finas cercanas al estado de equilibrio termodinámico. El acercamiento de partículas sólidas separadas por una capa intercalada del medio puede tener lugar bajo la acción de una fuerza exterior F, por ejemplo, de la fuerza de gravedad.

19.-Cinética de adelgazamiento de las películas interfasiales

El estudio de la cinética de adelgazamiento de las películas finas, estudio que se realiza con la ayuda de métodos experimentales descritos en el capítulo X, permite obtener datos importantes acerca de la naturaleza de las fuerzas que actúan en tales películas y, por consiguiente, también acerca de la naturaleza de la estabilidad de los sistemas dispersos.

La relación (VIII-24) denominada ***ecuación de Reynolds*** se pone frecuentemente en la siguiente forma:

$$\frac{d(1/h^2)}{dt} = \frac{4\Delta P}{3\eta r^2} \qquad \text{(IX-24a)}$$

Cuando se analizan los datos experimentales es conveniente considerar la dependencia de $1/h^2$ con t. Este enfoque, para valores conocidos de η y r, da la posibilidad de determinar el valor de ΔP, guiándose por la pendiente de la curva experimental (véase el capítulo X).

La magnitud ΔP hallada por este método caracteriza la resistencia viscosa del medio al adelgazamiento de la película durante la aproximación de las partículas y puede considerarse como magnitud análoga a una presión de acuñamiento positiva, su ***componente viscosa*.** De este modo, el concepto de presión de acuñamiento introducido por Deriaguin con arreglo a las condiciones de equilibrio, es decir, independientemente del tiempo y en ausencia de disipación de la energía, puede extenderse también a los procesos de no equilibrio acompañados de disipación de energía, cuyos parámetros dependen del tiempo. Está claro que en el último caso se analizan no los factores termodinámicos de estabilidad, sino los cinéticos.

Si el adelgazamiento de la película transcurre tan sólo bajo la acción de la componente molecular de la presión de acuñamiento, entonces $\Delta P = -\Pi(h)$. Esta circunstancia permite, basándose en los datos experimentales acerca de la cinética del adelgazamiento de las películas (basándose en la dependencia de $1/h^2$ con t), determinar la componente molecular de la presión de acuñamiento.

20.-Películas interfasiales móviles

En el caso de un límite de separación fácilmente movible entre la fase dispersa y el medio de dispersión (espumas y emulsiones), la condición de igualdad a cero de la velocidad de flujo de líquido en la

interfase, que determina la aplicabilidad de la ecuación de Reynolds, puede dejar de cumplirse, y el adelgazamiento de la película transcurrirá más rápidamente. Sin embargo, en las películas de espuma y de emulsión estabilizadas por capas de adsorción de sustancias tensioactivas las condiciones de escurrimiento del líquido se aproximan a las condiciones de escurrimiento del huelgo entre las superficies sólidas, incluso en el caso de que las moléculas de sustancia tensioactiva no formen una película continua a semejanza de sólido. Este hecho se debe a que para valores de adsorción de sustancias tensioactivas menores que la adsorción límite $\Gamma_{máx}$, el movimiento de la superficie del líquido da lugar a una transferencia de una parte de moléculas de sustancia tensioactiva de la capa de adsorción desde los sectores centrales de la película hacia los periféricos, adjuntos a los canales de Gibbs-Plateau. Como resultado, el valor de adsorción disminuye en el centro de la película y aumenta en la periferia, lo que implica la aparición de un gradiente de tensión superficial (gradiente de presión bidimensional) a lo largo de la superficie de la película, es decir, se pone de manifiesto el efecto Marangoni mencionado antes. Este gradiente de tensión superficial puede equilibrar en un grado considerable la tendencia de las capas límites de la película líquida al escurrimiento; en este caso la superficie parece como si adquiriese propiedades "semejantes a un sólido", y se establece el régimen de flujo definido por la ecuación de Reynolds (IX-24).

El análisis de las condiciones de equilibrio dinámico de las fuerzas de resistencia viscosa cuando disminuye el espesor de la película, así como de la fuerza motriz del proceso de adelgazamiento ΔP y del gradiente de tensión superficial que surge durante el escurrimiento, demuestra que esta "solidificación" de la superficie se produce en el caso de que la variación de las tensiones superficiales entre la parte central y la periferia de la película $\Delta\sigma$ satisface la condición:

$$2\Delta\sigma = h\Delta P \qquad \text{(IX-25)}$$

En las películas gruesas ($h \geq 1$ μm) el escurrimiento del líquido es condicionado, principalmente, por la presión capilar, es decir $\Delta P \approx |P_\sigma|$. Para películas de pequeña extensión, como se ha señalado antes, dicha presión es $|P_\sigma| \approx 2\sigma/r_1$, donde r_1 es el radio medio de curvatura de la superficie del canal de Gibbs-Plateau. Para $\sigma \approx 70$ mN/m y $r_1 \approx 1$ mm se tiene $\Delta P \approx -P_\sigma \approx 1400$ mN/m; en este caso, para $h \approx 1$ μm la condición (IX-25) corresponde a un valor muy pequeño de $\Delta\sigma \approx 7.10^{-2}$ mN/m. Por esta razón, incluso pequeñas impurezas de sustancias tensioactivas son capaces de asegurar la "solidificación" de la superficie de la película, retardando el escurrimiento del medio de dispersión y el adelgazamiento de la película.

21.-*Barrera mecánico-estructural*. Este es el factor más fuerte de estabilización, capaz de asegurar una estabilidad de agregación prácticamente ilimitada de los sistemas dispersos (incluyendo los concentrados). Detalladamente, este factor de estabilidad se examina en el punto 26.

23.-Componente electrostática de la presión de acuñamiento y su papel en la estabilidad de los sistemas dïspersos. Teoría DLVO.

Uno de los factores de estabilidad de los sistemas dispersos más elaborados desde el punto de vista teórico es la interacción electrostática de las capas de difusión de los iones que rodean las partículas de la fase dispersa. La teoría del factor electrostático de estabilidad fue desarrollada en los trabajos de los rusos B. V. Deriaguin y L. D. Landau y, más tarde, independientemente, por los holandeses E. Verwey y J. Overbeek, razón por la que se denomina ***"teoría DLVO"***. Esta teoría se basa en la comparación de la repulsión electrostática de las capas iónicas difusas de dos partículas con su atracción molecular.

Con el fin de obtener las expresiones para la componente electrostática de la presión de acuñamiento Π_{el} y para la energía de la película, que constituyen la base de la teoría de DLVO, se examina la distribución del potencial en una solución de electrolito (lo suficientemente diluida) en el huelgo entre dos superficies paralelas de carga del mismo signo (**Fig. IX-10)**.

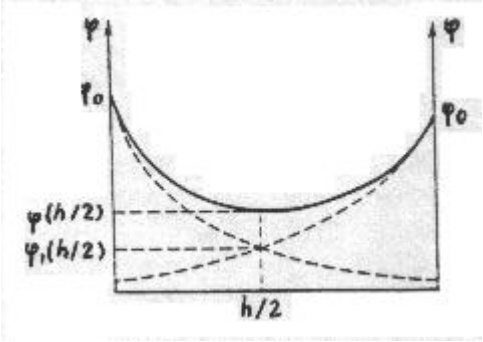


Figura IX-10.- Distribución del potencial en el huelgo entre dos superficies cargadas en una solución de electrolito.

Como se ha demostrado en el capítulo VII, cerca de la superficie cargada existe una amplia capa difusa de concentración preferente de los contraiones, en la cual el potencial disminuye desde el valor φ_d (en el límite de la capa de adsorción) hasta cero a una distancia infinitamente grande de ésta (curvas de trazos en la **Fig. IX-10**). En adelante, para mayor sencillez de notación, se utilizará en vez de φ_d el potencial de superficie φ_o sin considerar la parte de adsorción de la doble capa eléctrica. Si es necesario tomarla en consideración, en las expresiones ulteriores se sustituye φ_o por φ_d y la coordenada z por z-d. Cuando las superficies cargadas se acercan a distancias conmensurables, con el espesor de la atmósfera iónica $\delta = 1/\kappa$ (véase el capítulo VII) tiene lugar una variación de la distribución del potencial en el huelgo entre las superficies, y en el centro del huelgo aparece un mínimo del potencial (curva continua en la **Fig. IX-10**).

Para hallar esta distribución del potencial es necesario, al igual que durante el examen de la capa difusa unitaria en un medio semiinfinito, resolver la ecuación de Poisson-Boltzmann, pero con nuevas condiciones de borde: $d\varphi/dz = 0$ no para $z \to \infty$, sino para $z = h/2$, donde $\varphi(h/2) \neq 0$. Esta variación de las condiciones límite provoca ciertas complicaciones matemáticas (aparición de integrales elípticas). Sin embargo, a distancias lo suficientemente grandes desde ambas superficies es posible limitarse a la aproximación que utiliza la suma (la superposición) de los potenciales. El potencial en el centro del huelgo, $\varphi(h/2)$, es en esta aproximación igual al doble del potencial de la capa difusa unitaria a la misma distancia h/2 de la superficie $\varphi_1(h/2)$:

$$\varphi\,(h/2) = 2\varphi_1(h/2)$$

Puesto que para tales distancias desde la superficie se puede hacer uso de la aproximación (VII-23a), se obtiene:

$$\varphi\,(h/2) = \frac{8k_BT\gamma}{ze}\exp(-\kappa h/2) \qquad \text{(IX-26)}$$

donde $\gamma = \text{th}\,(ze\varphi_o/4k_BT)$; z es la valencia de los contraiones, y e, la carga del electrón.

De acuerdo con la relación (VII-16c), al valor del potencial en el centro del huelgo le corresponde el exceso de densidad de carga $\rho_V(h/2)$:

$$\rho_V(h/2) = -2zen_o\,\text{sh}\left[\frac{ze\varphi\,(h/2)}{k_BT}\right] \approx -2\frac{z^2e^2n_o\varphi\,(h/2)}{k_BT} \qquad \text{(IX-27)}$$

El producto $\rho_V(h/2)\,\varphi(h/2)$ caracteriza la densidad de la energía electrostática en el centro del huelgo, es decir, el trabajo de concentración de los contraiones durante el acercamiento de las superficies cargadas. Al mismo tiempo, de acuerdo con la expresión (IX-7), la densidad de la energía en la película representa la presión de acuñamiento, en este caso, su componente electrostática Π_{el}. En un examen más exacto aquí se incluirá, además, el coeficiente numérico 1/2. En resumen, la componente electrostática de la presión de acuñamiento puede expresarse, de modo aproximado, de la siguiente forma:

$$\Pi_{el} \approx \frac{1}{2}\rho_V(h/2)\,\varphi(h/2) \approx \frac{z^2e^2n_o\varphi^2(h/2)}{k_BT} = 64n_ok_BT\gamma^2\exp(-\kappa h) \qquad \text{(IX-28a)}$$

Con un enfoque estricto del cálculo de la variación de la energía durante la disminución del huelgo entre las superficies cargadas, la expresión para la componente electrostática de la presión de acuñamiento se

debe escribir en la siguiente forma:

$$\Pi_{el} = -\int_0^{\varphi(h/2)} \rho_V(h/2)d\varphi$$

Teniendo en cuenta la expresión (IX-27), la integración de esta expresión da:

$$\Pi_{el} = 2n_o k_B T \operatorname{ch}\left[\frac{ze\varphi(h/2)}{k_B T}\right] - 2n_o k_B T \qquad \text{(IX-28)}$$

Se puede asignar a la expresión (IX-28), para la componente electrostática de la presión de acuñamiento, el siguiente sentido físico evidente. De acuerdo con (VII-44), el primer sumando de esta expresión representa la presión osmótica de los iones en el centro del huelgo, y el segundo, la presión osmótica en el volumen del medio de dispersión. Está es la razón por la cual se puede decir que la presión de acuñamiento es igual a la diferencia de las presiones osmóticas bajo cuya acción el medio tiende a infiltrarse en la capa intercalada "acuñándola". Para valores pequeños de $\varphi(h/2)$, el desarrollo del coseno hiperbólico en la serie ch $Y \approx 1 + Y^2/2$ da la expresión (IX-28a).

De este modo, la estructura de la parte difusa de la doble capa eléctrica determina la dependencia de la componente electrostática de la presión de acuñamiento con el espesor de las películas; el apantallamiento de la superficie cargada mediante una capa de contraiones conduce a que, con el aumento del espesor de la película, caiga bruscamente la componente electrostática de la presión de acuñamiento.

Para una superficie débilmente cargada, cuando

$$\varphi_o < 4k_B T/ze \quad y \quad \gamma = \operatorname{th}[ze\varphi_o/k_B T]ze\varphi_o/k_B T$$

la expresión (IX-28a) toma la forma

$$\Pi_{el} \approx \frac{4z^2e^2\varphi_o^2 n_o}{k_B T}\exp(-\kappa h) \qquad \text{(IX-28b)}$$

o sea, la componente electrostática de la presión de acuñamiento es proporcional al cuadrado del potencial de la superficie φ_o.

Para una superficie fuertemente cargada, cuando $\varphi_o > 4k_B T/ze$ y $\gamma \approx 1$, la presión de acuñamiento es igual a

$$\Pi_{el} \approx 64 n_o k_B T \exp(-\kappa h) \qquad \text{(IX-28c)}$$

En este caso, Π_{el} no depende del potencial de la superficie: tiene lugar un apantallamiento sustancial de la superficie por los contraiones. En la **Fig. IX-11** se representa el aspecto general de la variación de la presión de acuñamiento en función de φ_o para cierto espesor constante de la capa intercalada del medio h: se trata de un cambio brusco de Π_{el} para pequeños potenciales de la superficie y el mantenimiento de su valor constante para φ_o grandes.

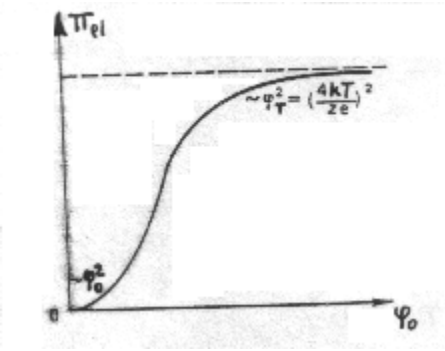


Figura IX-11.-Variación de la componente electrostática de la presión de acuñamiento Π_{el} en función del potencial φ_o.

El aumento de la concentración de los electrólitos, que provoca el incremento de la magnitud $\kappa \approx \sqrt{n_o}$ (véase el capítulo VII), implica la disminución de la presión de acuñamiento de la capa intercalada de un

dado espesor.

La integración de la expresión (IX-28a) con respecto al espesor de la capa intercalada permite, de acuerdo con la relación (IX-8), determinar la variación de su energía: ΔF_{pel}. Siendo constante el potencial, esto da:

$$\Delta F_{pel} \approx \frac{64 n_o k_B T \gamma^2}{\kappa} \exp(-\kappa h) \qquad \text{(IX-29)}$$

24.-Expresión completa de la presión de acuñamiento y la energía de interacción

Las expresiones halladas para la componente electrostática de la presión de acuñamiento y de la energía de la película corresponden a la repulsión (son positivas). Ahora éstas pueden compararse con las expresiones obtenidas antes para las componentes moleculares de dichas magnitudes (hablando en general, negativas, que describen la atracción). Esta circunstancia da la posibilidad de examinar, mediante la teoría de DLVO, la naturaleza de la estabilidad de las películas finas y de los sistemas dispersos estabilizados por capas iónicas difusas. Al sumar las expresiones (IX-28a) y (IX-29) con las expresiones (IX-13) y (IX-12a), se obtiene:

$$\Pi = 64 n_o k_B T \gamma^2 \exp(-\kappa h) - \frac{A^*}{6\pi h^2} \qquad \text{(IX-30)}$$

$$\Delta F_{pel} = \frac{64 n_o k_B T \gamma^2}{\kappa} \exp(-\kappa h) - \frac{A^*}{12\pi h^2} \qquad \text{(IX-31)}$$

Curvas típicas correspondientes a las ecuaciones (IX-30) y (IX-31) se representan en la **Fig. IX-12**.

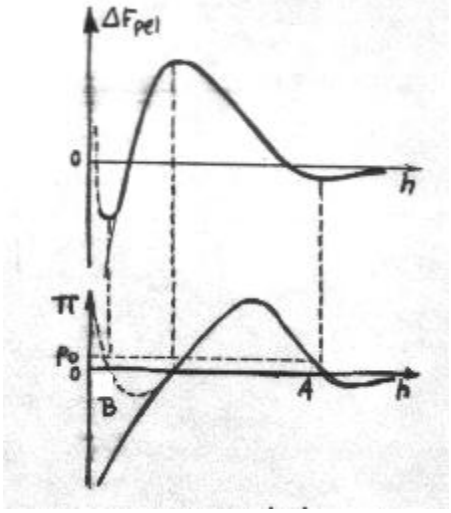


Figura IX-12.-Variación de la energía libre en exceso (ΔF_{pel}) y de la presión de acuñamiento (Π) en función del espesor de la película (h).

La aparición de un mínimo a grandes distancias h (el llamado mínimo ***secundario, o lejano,*** de potencial), siendo el espesor de las películas igual a $h >> 1/\kappa$, está relacionada con el hecho de que la repulsión electrostática de las capas difusas disminuye con la distancia más bruscamente que las interacciones moleculares. Las interacciones moleculares prevalecen también para un espesor pequeño de las películas; la variación del signo de las derivadas provoca la aparición de un mínimo en las curvas $\Pi(h)$ y $\Delta F_{pel}(h)$. Finalmente, se debe tener presente que en los sistemas reales, a distancias menores $h \approx b$ actúan fuerzas de repulsión de otra naturaleza: la ***repulsión de Born,*** mencionada en el capítulo I, así como otras componentes de la tensión de acuñamiento, por ejemplo, relacionadas con la solvatación de la superficie por las moléculas del medio de dispersión o con la formación de capas de adsorción resistentes. Debido a ello no tiene lugar una caída ilimitada de las magnitudes Π y ΔF_{pel} dada por las expresiones (IX-30) y (IX-31), cuando el espesor de la película disminuye a cero, sino se genera un mínimo, que puede ser incluso muy profundo: el mínimo ***primario,*** o ***próximo,*** de potencial. De acuerdo con las expresiones (IX-7) y (IX-8), los extremos en la curva $\Delta F_{pel}(h)$ corresponden a los puntos de intersección de la curva $\Pi(h)$ con el eje de abscisas (véase la **Fig. IX-12**).

25.-Películas negras

El adelgazamiento de las películas de espuma y de emulsión puede provocar la aparición de un estado de equilibrio metaestable que corresponde la condición $\Pi = -p_\sigma$ (punto A en la **Fig. IX-12**). En este caso, el espesor de la película depende de la concentración del electrólito: al aumentar la concentración del electrólito, cuando disminuye la componente electrostática de la presión de acuñamiento, tiene lugar una disminución del espesor de equilibrio de la película. Mientras la película no es muy fina ($h \approx 1$ μm) ésta está coloreada por bandas de interferencia. Para altas concentraciones del electrólito tienen un espesor tan pequeño que pierden la capacidad de reflejar la luz; en este caso se crean las llamadas ***películas negras primarias (u ordinarias)***. Además, con el crecimiento de la concentración del electrólito disminuye también la altura de la barrera energética que impide la salida de la película de este estado de equilibrio metaestable, es decir, disminuye su estabilidad. Las oscilaciones térmicas de la superficie -la aparición en ésta de ***ondas de Mandelshtam*** que se han examinado en el capítulo VIII- contribuyen a la superación de esta barrera de potencial. Si en estas circunstancias no están presentes otros factores de estabilización, tal superación (local) de la barrera energética conduce a la ruptura de la película.

En el caso de películas altamente estables, estabilizadas por capas de adsorción de sustancias tensioactivas, la superación de la barrera de potencial no conduce, sin embargo, a la ruptura de la película, sino provoca la aparición de un nuevo estado de equilibrio metaestable que corresponde al mínimo próximo (al punto B en la **Fig. IX-12)**; en estas circunstancias se forman ***películas negras secundarias (o newtonianas)*** muy finas y sumamente estables. El estudio de la naturaleza de la estabilidad de las películas negras es una de las tareas centrales de la química coloidal moderna; a pesar del gran número de trabajos realizados en este ámbito, aún no se ha elaborado un criterio único acerca de la naturaleza de las fuerzas que determinan la alta estabilidad de las películas negras (véase más detalladamente en el capítulo X).

En conclusión de este párrafo se señala que durante el examen de la naturaleza de la estabilidad de los sistemas altamente dispersos estabilizados por capas iónicas difusas (teniendo en cuenta el papel jugado por el movimiento térmico de las partículas) es preciso pasar de la energía por unidad de superficie de la película a la energía total de interacción de las partículas. $F_1 = F_{pel}A_{ef}$, donde A_{ef} es el área eficaz de su contacto; se retornará a este problema en el capítulo X.

26.-Barrera mecánico-estructural

La barrera mecánico-estructural, analizada por primera vez por P. A. Rebínder, es un fuerte factor de estabilización relacionado con la formación, en los límites de separación de las fases, de capas de adsorción de sustancias tensioactivas tanto macromoleculares como de bajo peso molecular, que liofilizan la superficie; la estructura y las propiedades mecánicas de tales capas son capaces de asegurar una estabilidad sumamente alta de las capas intercaladas del medio de dispersión entre las partículas de la fase dispersa.

La barrera mecánico-estructural aparece por la adsorción de las moléculas de sustancias tensioactivas, las cuales, para un dado límite de separación de las fases, pueden acusar una actividad superficial no muy fuerte, pero que son capaces de formar una capa estructurada geliforme en la interfase (de acuerdo con la clasificación insertada en el capítulo II se trata de sustancias tensioactivas pertenecientes a los grupos tercero y cuarto). Esta capa se asemeja a la estructura tridimensional de un gel, que puede formarse en soluciones de una serie de sustancias con suficiente concentración. A estas sustancias pertenecen los glucósidos, las proteínas, derivados de la celulosa (carboximetilcelulosa) y otros de los llamados ***coloides protectores,*** o sea, sustancias macromoleculares con estructura molecular compleja que presentan zonas de menor y de mayor hidrofilia dentro de los límites de una molécula. Una alta capacidad estabilizadora con respecto a las dispersiones de polvos hidrófilos en líquidos no polares la poseen muchas sustancias tensioactivas solubles en aceites susceptibles de adsorberse fijamente (de modo químico) en la superficie de las partículas hidrófilas. Los sistemas liófobos estabilizados por esta vía adquieren las propiedades de las dispersiones del estabilizador dado, es decir, se convierten en liofilizados. Según Rebínder, la alta eficacia de la barrera mecánico-estructural es determinada por las siguientes condiciones:

1. La existencia de viscosidad y resistencia mecánica elevadas de las capas de adsorción e interfasiales del estabilizador, o sea, su capacidad de oponerse a la deformación y destrucción en combinación con una suficiente movilidad que asegura la reparación de los defectos de la capa aparecidos casualmente. Para los sistemas con partículas sólidas, puede intervenir también como condición de estabilización eficaz una fijación lo suficientemente fuerte de las moléculas de estabilizador en la superficie de las partículas, que es determinada por la energía de su interacción con la superficie sólida dada (en estas condiciones puede llegar a ser menos importante el requerimiento de la estabilidad propia de la capa, causada por la interacción de sus moléculas).

2. La liofilia de la parte exterior de la capa interfasial o de adsorción, que está relacionada con su

afinidad al medio de dispersión y asegura la "suavidad" del paso desde la fase dispersa hacia el medio de dispersión.

27.-La "elasticidad" de la barrera

Un rasgo importante de la barrera mecánico-estructural lo representan las ***propiedades reológicas*** (véase el capítulo Xl) de las capas interfasiales que condicionan los efectos termodinámicos (aparición de la elasticidad) e hidrodinámicos (viscosidad elevada) durante la estabilización. La elasticidad de las capas interfasiales puede ser determinada por fuerzas de distinta naturaleza. Para las capas de adsorción densas puede tratarse de la "verdadera" elasticidad inherente a la fase sólida y condicionada por la alta resistencia de las moléculas de sustancias tensioactivas frente a la deformación, relacionada con la variación de las distancias interatómicas y de los ángulos de valencia en los radicales hidrocarbonados. En las capas no saturadas (difusas) estas fuerzas pueden ser de naturaleza entrópica, es decir, se provocan por la disminución del número de posibles conformaciones de macromoléculas en la zona de contacto o por el aumento de la presión osmótica durante el solapamiento de las capas de adsorción (por la disminución de la concentración del medio de dispersión en esta zona). Para conseguir que la capa interfasial pueda proteger las partículas de la fase dispersa y prevenir su cohesión, esta capa debe ser incapaz de destruirse y de desalojarse desde la zona de contacto de las partículas bajo la acción de aquellas tensiones que se generan durante las colisiones de las partículas. Esta condición significa, precisamente, que para una estabilización segura tal capa debe encontrarse bastante fuertemente ligada con la superficie de las partículas o bien formar una estructura que posea viscosidad y resistencia mecánica elevadas y que, al mismo tiempo, sea capaz de recuperarse con suficiente rapidez. De este modo, para el factor dado de estabilización son importantes también los procesos de relajación (véase el capítulo XI) que conducen a la eliminación de las tensiones.

28.-Estabilidad frente a la coagulación

La existencia en la superficie de las partículas de una capa de adsorción fuertemente fijada o de una capa interfasial más gruesa, que posee tan sólo la resistencia mecánica necesaria, resulta suficiente para impedir la coalescencia, pero, hablando en general, no puede asegurar la estabilidad del sistema con respecto a la coagulación. Cuando falta una afinidad íntima entre la capa de estabilizador y el medio de dispersión, entonces, por influjo de las fuerzas de interacción molecular, tendrá lugar la cohesión entre las propias envolturas de las partículas: las capas interfaciales.

A esta "afinidad íntima" entre la capa de estabilizador y el medio de dispersión corresponden valores pequeños de A^*. En efecto, la formación en la superficie de las partículas de una capa de estabilizador fuertemente solvatada (impregnada de medio), constituida preferentemente por las moléculas de solvente (por ejemplo, una capa de gelatina en la superficie de las partículas de una emulsión aceite-agua) conduce a que los volúmenes que hacen el aporte principal a la energía de atracción de las partículas, es decir, los volúmenes que están directamente adjuntos a la zona de contacto, incluyan principalmente a esta capa solvatada **(Fig. IX-13)**.

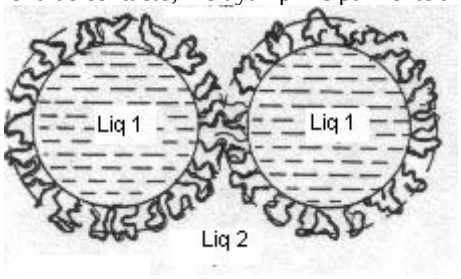


Figura IX-13.-Estabilización de gotas de emulsión por una barrera mecánico-estructural.

Si la constante de Hamaker de la capa solvatada de estabilizador A_3 tiene un valor cercano al de la constante de Hamaker para el medio A_2, entonces, el valor de la constante compleja de Hamaker $A^*_{23} \approx (A_2^{1/2} - A_3^{1/2})^2$ puede ser inferior a la magnitud A^*_{12} característica para el sistema partícula-medio en ausencia del estabilizador en 1 ó 2 órdenes o más. Para la mayoría de los sistemas liófobos ordinarios con un medio de dispersión acuoso o hidrocarbonado, los valores de A^*_{12} son $(A_1^{1/2} - A_2^{1/2})^2 \approx 10^{-19}$ a 10^{-20} J (A_1 es la constante de Hamaker de la fase dispersa). De acuerdo con las relaciones (IX-21a) y (IX-22):

$$\beta^* k_B T \geq Z A^* r/24 h_o$$

$$n_p = n_a \exp(-Z A^* r/24 h_o k_B T)$$

y con las evaluaciones numéricas, la disminución de la constante compleja de Hamaker en dos órdenes es suficiente, en este caso, para asegurar un alto grado de liofilización del sistema y transformar el sistema liófobo inestable desde el punto de vista de agregación en un sistema termodinámicamente estable con respecto a la coagulación (en un sistema seudoliófilo). Desde estas mismas posiciones se debe considerar también la acción estabilizadora de las capas de adsorción de sustancias tensioactivas, incluyendo las sustancias tensioactivas ordinarias con bajo peso molecular, sobre la superficie de las partículas sólidas (principalmente, hidrófilas) en medios líquidos (en hidrocarburos). La fijación fuerte de las moléculas en la superficie sólida, especialmente, en el caso de quimiosorción, determina la alta resistencia mecánica de las capas de adsorción: su capacidad de oponerse a la deformación y la destrucción durante el contacto de las partículas, y la alta liofilia de la capa de adsorción asegura la disminución de la energía de interacción de tales partículas liofilizadas hasta el nivel de valores correspondientes a una estabilidad ilimitada a la coagulación.

De acuerdo con los datos obtenidos por E. A. Amélina y col. durante la investigación experimental de la interacción de partículas individuales en sistemas típicamente liófobos (partículas hidrófilas de vidrio y de cuarzo en heptano), las capas de adsorción de sustancias tensioactivas solubles en aceites, efectivamente, ponen de manifiesto una alta resistencia frente al desalojamiento y disminuyen la energía de interacción de las partículas en varios órdenes de magnitud, a saber, hasta el nivel de sus valores en los sistemas totalmente estables con respecto a la coagulación.

De este modo, la barrera mecánico-estructural es un factor complejo de estabilización, es decir, representa un conjunto de una serie de factores termodinámicos, cinéticos y estructurales (relacionados con las particularidades estructurales de las capas interfaciales).

29.-Cinética de la coagulación

El problema sobre la frecuencia de los impactos de las partículas en el movimiento térmico y sobre la velocidad de coagulación de los sistemas coloidales no estabilizados cuando cada encuentro de las partículas lleva a su agregación (este proceso se denomina ***"coagulaeión rápida"***) fue resuelto por von Smoluchowski relacionado con un sistema monodisperso en su estado inicial. En un sistema diluido la probabilidad de la colisión simultánea de tres partículas es muy pequeña, y se pueden analizar los choques de dos partículas solamente. Debido a ello, la descripción de la coagulación se reducirá a una serie de reacciones biomoleculares consecutivas entre dos partículas solitarias, una partícula solitaria y binaria, etc. En este caso, la frecuencia de colisiones de una partícula m-mera (agregado que contiene m partículas primarias) con otra n-mera es determinada por sus concentraciones n_m y n_n:

$$J = k_{m,n} n_n n_m \qquad \text{(IX-32)}$$

La constante de velocidad de este proceso $k_{m,n}$ puede hallarse por el siguiente procedimiento.

Conforme a la teoría de los procesos aleatorios, durante el movimiento browniano de dos partículas, una partícula puede considerarse como inmóvil, es decir, se puede relacionar el origen de coordenadas con la misma, p. ej., la n-mera, admitiendo en este caso que la segunda partícula tiene un coeficiente de difusión igual a la suma de coeficientes de difusión de las dos partículas: $D_{mn} = D_m + D_n$. Al acercarse las partículas a la distancia R_{mn} igual a la suma de los radios de las partículas m-mera y n-mera, ocurre su coagulación, es decir, dichas partículas pasan a un nuevo estado (m + n)-mero, razón por la cual se debe considerar que la concentración de las partículas m-meras a la distancia R_{mn} desde el centro de la partícula n-mera es igual a cero. Para tales condiciones límites y suponiendo que la forma de las partículas es esférica, la expresión (IV-45) puede representarse en la siguiente forma:

$$J_{mn} = 4\pi R_{mn} D_{mn} n_m$$

donde J_{mn} es el flujo de difusión de las partículas m-meras hacia la n-mera que se está analizando.

Al multiplicar la expresión obtenida por la concentración de las partículas n-meras "centrales", comparando con la expresión (IX-32) se tiene:

$$k_{mn} = 4\pi R_{mn} D_{mn} \qquad \text{(IX-33)}$$

De acuerdo con la ecuación de Einstein, el coeficiente de difusión está ligado al radio r de la partícula que difunde mediante la relación

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}$$

donde η es la viscosidad del medio de dispersión. Por consiguiente,

$$k_{mn} = \frac{2k_B T R_{mn}}{3\eta}(1/r_m + 1/r_n) = \frac{2k_B T R_{mn}}{3\eta}\frac{(r_m + r_n)^2}{r_m r_n} \qquad \text{(IX-34)}$$

En la **fig. IX-14** se representa el gráfico de la magnitud $(r_m + r_n)^2/r_m r_n$ en función de la relación de los radios r_m/r_n de las partículas que difunden.

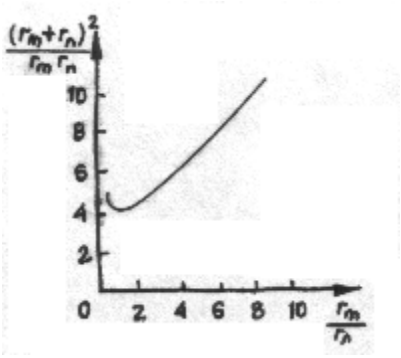


Figura IX-14.-Forma de la dependencia de la relación $(r_m + r_n)^2/r_m r_n$ con respecto a r_m/r_n.

En la figura se ve que cerca del mínimo, en la zona de valores de $r_m/r_1 \leq 3$ (r_1 es el radio de la partícula solitaria inicial (n = 1), la curva presenta un tramo suave en el cual la magnitud $(r_m + r_n)^2/r_m r_n$ es aproximadamente constante y resulta cercana a 4. El número de partículas iniciales en el agregado de dimensiones r_m es proporcional a $(r_m/r_1)^3$. Por consiguiente, al valor de $r_m/r_1 = 3$ corresponde, aproximadamente, a un aumento en treinta veces de los volúmenes de los agregados en comparación con los números iniciales, es decir, una etapa bastante profunda de coagulación. De acuerdo con la expresión (IX-34), en la zona de constancia de la relación $(r_m + r_n)^2/r_m r_n$ la constante k_{mn} depende débilmente de las dimensiones de las partículas que chocan:

$$k = k_{mn} \approx \frac{8k_B T}{3\eta} \qquad \text{(IX-34a)}$$

lo que facilita considerablemente el examen del proceso de agregación (coagulación).

Durante cada colisión dos agregados se juntan en uno. La variación del número total de agregados n_Σ de todas las dimensiones (desde m =1 hasta m ≈ 30) en función del tiempo es descrpita, por esta causa, mediante una ecuación diferencial

$$dn_\Sigma/dt = - k(n_\Sigma)^2$$

cuya resolución da la ecuación de von Smoluchowski

$$n_\Sigma = \frac{n_o}{1 + kn_o t} = \frac{n_o}{1 + t/t_{coag}} \qquad \text{(IX-35)}$$

aquí el "tiempo de coagulación" $t_{coag} = 1/kn_o$, que representa el tiempo en que el número de agregados disminuye a la mitad de su valor inicial, es determinado por la concentración inicial del sistema n_o, la viscosidad del medio de dispersión y la temperatura:

$$t_{coag} = \frac{3\eta}{8n_o k_B T} \qquad \text{(IX-36)}$$

La variación de la concentración de las partículas m-meras con el tiempo depende de la suma de velocidades de aparición de tales partículas desde todas las posibles combinaciones pares de partículas de menor tamaño menos la velocidad de desaparición de tales partículas por colisión con otras diferentes:

$$\frac{dn_m}{dt} = k\,\frac{1}{2}\left[\sum_{i=1}^{m-1} n_i n_{m-i} - n_m n_\Sigma\right]$$

el coeficiente 1/2 tiene en cuenta el hecho de que cada colisión se considera dos veces. La resolución consecutiva de estas ecuaciones para partículas unitarias, dobles, triples, etc. da un conjunto de ecuaciones del tipo:

$$n_m = \frac{n_0(1 + t/t_{coag})^{m-1}}{(1 + t/t_{coag})^{m+1}} \qquad \text{(IX-37)}$$

En la **Fig. IX-15** se ilustran las dependencias entre las magnitudes n_1, n_Σ, concentración de algunos agregados pequeños (m desde 2 hasta 4) y el tiempo.

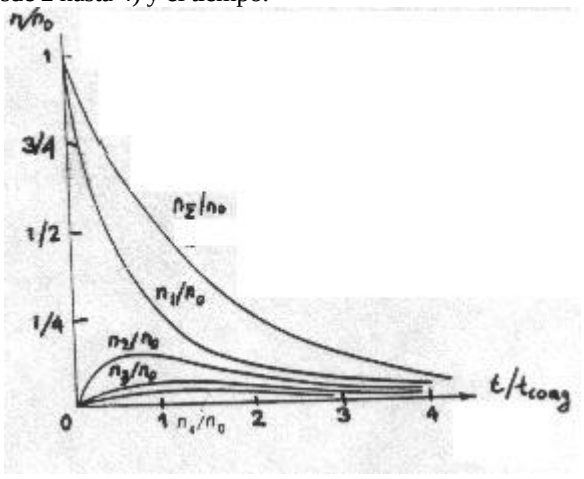


Figura IX-15.- Concentración de partículas unitarias (n_1), de agregados pequeños (m = 2, 3,...) y del número total de agregados n_Σ en función del tiempo.

30.-**Resolución en la rama ascendente**

Miller examinó el caso de coagulación de un sistema en que se encuentran partículas de dos tamaños muy diferentes. En la **Fig. IX-14** corresponde a este caso la rama ascendente de la curva de dependencia entre $(r_m + r_n)^2/r_m r_n$ y r_m/r_n, donde la magnitud $(r_m + r_n)^2/r_m r_n$ no es constante y aumenta rápidamente al variar la relación r_m/r_n. De acuerdo con las expresiones (IX-34) y (IX-36), aquí se produce un incremento brusco de la velocidad de coagulación.

31.-Partículas interactuantes a distancia (Coagulación lenta)

Si las partículas interactúan a distancias que superan el doble de su radio, este hecho influye en la velocidad de coagulación. N. A. Fux, en 1934, demostró que en este caso es necesario analizar la difusión de las partículas de radio r en el campo de fuerzas de su interacción, definido por la función de la distancia u(R).

En este caso la ecuación de Fick toma la siguiente forma:

$$J = 4\pi R^2 \left[D\frac{\partial n}{\partial R} + \frac{n}{6\pi\eta r}\cdot\frac{\partial u(R)}{\partial R} \right]$$

En la teoría de estos procesos de coagulación ("coagulación lenta") se introduce la magnitud W llamada ***factor de retardo de la coagulación***:

$$W = 2r \int_{2r}^{\infty} \exp\left[u(R)/k_B T\right] \frac{dR}{R^2} \qquad \text{(IX-38)}$$

Los verdaderos valores de la constante de velocidad de coagulación resultan en este caso W veces menores que el valor dado por la expresión (IX-34a):

$$k \approx \frac{8\pi k_B T}{3\eta W} \qquad \text{(IX-39)}$$

con lo que el tiempo de coagulación resulta W veces mayor que en la coagulación rápida. Debido a la forma

compleja de la función u(R) la resolución de la ecuación (IX-38) requiere una integración numérica. Para el examen cualitativo se supone, con frecuencia, que el factor de retardo de la coagulación es igual, aproximadamente, a

$$W \approx \frac{1}{2\kappa r} \exp(u_{máx}/k_B T) \qquad \text{(IX-40)}$$

o sea, es determinado por la altura de la barrera de potencial $u_{máx}$ y por la relación del espesor de la parte difusa de la doble capa eléctrica $1/\kappa$ al radio de las partículas r.

La disminución de los valores de $u_{máx}$ y de $1/\kappa$ como consecuencia de la compresión de la doble capa eléctrica al aumentar la concentración del electrolito da lugar a la disminución del factor de retardo de la coagulación, es decir, conduce al aumento de la velocidad de coagulación hasta valores correspondientes a la ecuación de von Smoluchowski (IX-35) e incluso mayores, por cuanto en el esquema que se tomó por base para el examen del proceso de coagnlación rápida no se tiene en cuenta la posibilidad de existencia de fuerzas de atracción de largo alcance entre las partículas. El factor de retardo de la coagulación, hasta cierto grado convencionalmente, puede interpretarse como un coeficiente que describe la eficacia de los impactos si existe una barrera de potencial: la porción de las partículas "con baja energía" parece como si "rebotara" en esta barrera. Sin embargo, se debe tener en cuenta que la longitud de recorrido libre medio de la partícula en el hidrosol es mucho menor que el ancho de la barrera de potencial; ésta es la razón de que es más correcto decir que las partículas salvan la barrera no debido a una alta energía cinética ("por inercia"), sino como consecuencia de que la "escalan paulatinamente" como resultado de muchas fluctuaciones consecutivas.

Estos dos tipos de coagulación vistos se denominan ***coagulación pericinética,*** que ocurre cuando la aglutinación de las partículas tiene lugar durante su colisión en el proceso del movimiento browniano.

32.-Coagulación ortocinética

Tiene también gran importancia la llamada ***coagutación ortocinética***. En la coagulación ortocinética, la colisión de las partículas es resultado del movimiento de unas con respecto a otras durante el flujo laminar del líquido o durante la sedimentación de partículas con diferentes velocidades. En el último caso (durante la sedimentación) las partículas grandes que se mueven con velocidad más alta pueden "dar alcance" a las partículas de sedimentación lenta y "capturarlas" a su paso. La probabilidad de esta cohesión de las partículas grandes y pequeñas depende de la relación de las velocidades de su sedimentación, así como de las condiciones de aglutinación de las partículas pequeñas a la superficie de las partículas mayores.

Una partícula grande en proceso de sedimentación es capaz de capturar las de menor tamaño cuyos centros se encuentren en cierto cilindro vertical, cuyo eje pasa a través del centro de la partícula más grande; la base de este cilindro lleva el nombre de ***sección de captura.*** Por cuanto el medio de dispersión junto con las partículas pequeñas que se encuentran en éste contornea la partícula grande que sedimenta, el radio de la sección de captura no es igual a la suma de los radios de las partículas grande y pequeña, sino es menor que esta magnitud y depende de las condiciones de acercamiento de la partícula pequeña a la superficie de la partícula grande. Las partículas menores ***difunden*** a la superficie de la partícula mayor mientras esta última está contorneada por el líquido, con la particularidad de que la difusión se acelera por acción de las fuerzas moleculares de atracción.

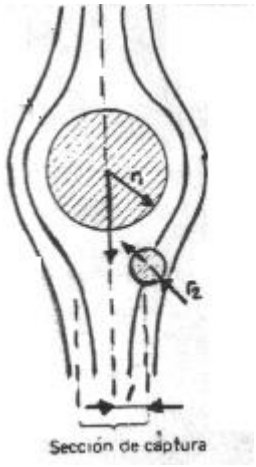


Figura IX-16.- Representación esquemática mostrando el acercamiento de partículas bajo la acción de fuerzas inerciales durante la coagulación ortocinética.

Sobre las partículas con dimensiones próximas a las de una partícula grande, la acción principal la ejercen las ***fuerzas inerciales*** que se producen al comienzo del contorneo, cuando el movimiento del líquido está dirigido desde el eje de sedimentación de la partícula grande hacia un lado **(Fig. IX-16)**; el acercamiento de las partículas está condicionado por la acción de estas fuerzas inerciales, y tan sólo para las distancias más pequeñas llegan a ser importantes las fuerzas moleculares, las cuales, precisamente, provocan su aglutinación. El análisis teórico realizado por S. S. Dujin, al igual que los resultados de las investigaciones experimentales, demuestra que durante la sedimentación de partículas muy grandes se captan con mayor eficacia las partículas cuyas dimensiones son cercanas, para las cuales son grandes las fuerzas inerciales, así como las muy pequeñas (que difunden rápidamente); en cambio, las partículas de dimensiones intermedias se captan peor, porque para las mismas son relativamente pequeñas tanto las fuerzas inerciales, como la velocidad de difusión.

La coagulación ortocinética es muy significativa para procesos tan importantes en el sentido práctico como la flotación, la depuración del agua, la depuración por espuma, la captación de polvos, así como en la formación natural y artificial de precipitaciones a partir de las nubes.

33.-Influencia de la destilación isotérmica sobre la disminución del grado de dispersión

Para sistemas dispersos altamente estables, en los cuales los procesos de agregación de las partículas de la fase dispersa y de la subsiguiente coalescencia se desarrollan a velocidades muy bajas y, especialmente, cuando es considerable la solubilidad de la sustancia de la fase dispersa en el medio de dispersión, la disminución del grado de dispersión, es decir, la destrucción del sistema, puede se causada por la transferencia, debida a la difusión, de la sustancia de la fase dispersa desde partículas pequeñas a otras más grandes. Estos procesos están ampliamente difundidos en la naturaleza, y se utilizan también en una serie de ramas de la técnica; pueden ocurrir en los más diversos sistemas dispersos: liosoles, supensiones, emulsiones, espumas, aerosoles y en los sistemas con medio de dispersión sólido, incluyendo aleaciones y rocas. Las leyes generales de los procesos de destilación isotérmica en distintos sistemas son semejantes, lo que se debe al carácter idéntico de las fuerzas motrices de dichos procesos, a saber, a la existencia de gradientes de potenciales químicos relacionados con la diferente curvatura de la superficie de las partículas con distintas dimensiones, como asimismo al carácter idéntico del mecanismo de su desarrollo: a la transferencia por difusión de la sustancia de la fase dispersa.

De acuerdo con la ley de Thomson (Kelvin) (de Gibbs-Freundlich-Ostwald para las soluciones; véase el capítulo I), el aumento del potencial químico del material de las partículas pequeñas en comparación con la fase en masa $\Delta\mu = 2\sigma V_m/r$ conduce a las dependencias de la presión del vapor P y de la solubilidad c con respecto a las dimensiones de las partículas. Estas dependencias son descriptas por medio de las siguientes relaciones:

$$P(r) = P_o \exp (2\sigma V_m/rRT) \qquad \text{(IX-41)}$$

$$c(r) = c_o \exp (2\sigma V_m/rRT) \qquad \text{(IX-41a)}$$

donde P_o y c_o son, respectivamente, la presión del vapor saturado y la concentración de la disolución en equilibrio con una superficie plana de la fase macroscópica, y V_m, el volumen molar del material de la fase dispersa. En adelante para mayor determinación, sólo se considerará la ecuación (IX-41a). Para partículas de dimensiones mucho mayores que las dimensiones moleculares b, es decir, para $r >> b$, como se ha señalado en el capítulo I, el exponente puede desarrollarse en serie, de modo que la expresión (IX-41a) toma la siguiente forma:

$$c(r) \approx c_o(1 + 2\sigma V_m/rRT) \qquad \text{(IX-41b)}$$

Puesto que la solubilidad de las partículas pequeñas resulta mayor que la de las grandes, en un sistema polidisperso real debe tener lugar una transferencia de la sustancia desde las partículas más pequeñas a las más grandes, hasta la total desaparición de las partículas pequeñas. A su vez, las partículas grandes serán absorbidas posteriormente por otras todavía mayores, y así sucesivamente, hasta que el sistema disperso se transforme en uno de dispersión bastante gruesa en el cual, de acuerdo con la ecuación (IX-41b), las diferencias de las solubilidades de las partículas de distinto tamaño lleguen a ser insignificantes y la velocidad del proceso se haga despreciablemente pequeña.

34.-Cinética de la destilación isotérmica

La resolución precisa del problema acerca de la variación en función del tiempo del tamaño medio de las partículas y de la distribución de sus dimensiones fue dada por I.M. Lifshits y V P. Sliózov. A

continuación se expone el examen aproximado de esta cuestión.

La velocidad de crecimiento (aumento del radio) de las partículas grandes en un régimen de difusión es descripta por medio de la relación (IV-46)

$$dr/dt = \frac{\Delta c D V_m}{\delta}$$

donde δ es el recorrido eficaz de difusión, Δc la sobresaturación de la disolución, y D, el coeficiente de difusión. En los sistemas diluidos la magnitud δ es determinada por las dimensiones de las partículas y, por regla general, $\delta = r$. Según Lifshits y Sliózov la magnitud Δc es determinada por la diferencia entre el radio de las partículas r y el valor medio $\langle r \rangle$;

$$\Delta c = \frac{2\sigma V_m c_o}{RT}\left[\frac{1}{\langle r \rangle} - \frac{1}{r}\right]$$

Las partículas con radio mayor que el promedio crecen y aquéllas cuyo radio es menor que el promedio se disuelven, lo que conduce al aumento en función del tiempo del radio medio de las partículas. Lifshits y Sliózov demostraron que existe una etapa estacionaria del proceso de recondensación, en la cual la forma de la función de distribución de las dimensiones de las partículas no varía, y todo el cambio de estado del sistema en el tiempo es descripto solamente por la variación del radio promedio; en este caso, las partículas de tamaño máximo tienen su radio una vez y media mayor que el radio promedio: $r_{máx} = 1{,}5\langle r \rangle$, y, respectivamente, los volúmenes de la partícula máxima $V_{máx}$ y de la media $4\pi\langle r \rangle^3/3$ se relacionan como $(3/2)^3 = 27/8$. Teniendo en cuenta esta circunstancia se puede escribir:

$$\frac{dV_{máx}}{dt} = 4\pi(r_{máx})^2\frac{dr_{máx}}{dt} = 4\pi\frac{2\sigma V_m c_o}{RT}\left[\frac{r_{máx}}{\langle r \rangle} - 1\right] = 4\pi\frac{\sigma V_m c_o}{RT} \qquad \text{(IX-42)}$$

Por consiguiente:

$$\frac{d\langle r \rangle^3}{dt} = \frac{3}{4\pi}\cdot\frac{8}{27}\cdot\frac{dV_{máx}}{dt} = \frac{8\sigma V_m c_o}{9RT} \qquad \text{(IX-42a)}$$

De este modo, en la etapa estacionaria del proceso de recondensación, el cubo del radio medio crece linealmente con el tiempo, con la particularidad de que la velocidad de crecimiento es determinada por la tensión interfasial, así como por la solubilidad y el coeficiente de difusión de la sustancia de la fase dispersa en el medio de dispersión. Al introducir en la fase dispersa una impureza difícilmente soluble en el medio de dispersión, puede tener lugar una disminución brusca de la velocidad de recondensación y una variación de sus leyes generales.

En los sistemas concentrados con medio de dispersión líquido, puede existir una capa intercalada de equilibrio con espesor igual a δ, a través de la cual se realiza el proceso de recondensación. En estas condiciones tiene lugar una dependencia lineal entre la magnitud de la superficie A de las partículas crecientes y el tiempo:

$$dA/dt \propto \langle r \rangle\frac{d\langle r \rangle}{dt} = \frac{2\sigma c_o D(V_m)^2}{\delta RT} = \text{constante} \qquad \text{(IX-43)}$$

Este caso, el más característico para las espumas y emulsiones, fue analizado por de Vries.

De este modo, la velocidad de variación del grado de dispersión del sistema es determinada por la solubilidad del material de la fase dispersa en el medio de dispersión, por su coeficiente de difusión a través del medio de dispersión y por la tensión superficial del límite de separación de las fases. El coeficiente de difusión D, a su vez, depende fuertemente del estado de fase del medio de dispersión (para los medios sólidos son característicos valores muy pequeños), en menor grado, de las dimensiones de las moléculas de la fase dispersa y, por regla general, no puede someterse a una variación considerable en el volumen del medio de dispersión por introducción de cualquier aditivo al sistema. Al mismo tiempo, la existencia de capas de adsorción en la superficie de las partículas (especialmente, en los sistemas concentrados en que estas capas constituyen la parte principal de las capas intercaladas entre las partículas) puede inhibir de forma notoria el proceso de destilación isotérmica. Este hecho está relacionado con la menor permeabilidad de tales capas para las moléculas de fase dispersa tanto por la disminución del coeficiente de difusión en la capa, como porque en ésta baja la solubilidad de la sustancia. La disminución de la velocidad de crecimiento de las partículas por destilación isotérmica se puede alcanzar también por reducción de la tensión superficial; en el límite -durante la transición a los sistemas

coloidales liófilos- el proceso de destilación cesa, en general. La solubilidad de la sustancia de la fase dispersa en el medio de dispersión depende poco de la introducción de aditivos, pero varía fuertemente dependiendo de la naturaleza de estas fases. Las fases dispersas de la mayoría de los sistemas liófobos estables a la destilación isotérmica constan de sustancias prácticamente insolubles en el medio de dispersión.

Puesto que, por lo general, con la elevación de la temperatura aumenta la solubilidad y crece la velocidad de difusión, la variación de la temperatura es una de las vías más eficaces para gobernar la velocidad de destilación isotérmica de la materia. En este factor se basan procesos de tratamiento térmico como el recocido de los metales después de su elaboración mecánica (endurecimiento por deformación en frío) que da lugar a la recristalización colectora de los granos hasta el tamaño con el cual el material, a la vez que mantiene todavía una dureza lo suficientemente alta, adquiere una notable ductilidad que previene la rotura frágil. En las rocas, la recristalización colectora es uno de los mecanismos principales del ***metamorfismo*** que es el proceso de cambio de la estructura y de la composición mineralógica de la roca.

En la tecnología química se utiliza ampliamente la ***maduración de Ostwald*** de los sedimentos, que facilita su separación por filtración y precipitación. Los procesos de destilación isotérmica juegan un papel importante en las espumas y emulsiones altamente concentradas; si tienen un alto grado de dispersión, la destilación isotérmica puede ser el mecanismo principal de su destrucción.

La destilación isotérmica se manifiesta patentemente en la transferencia de materia desde las superficies convexas hacia las cóncavas. Este fenómeno causa la unión de las partículas de la fase dispersa sólida entre las cuales surgieron contactos directos, incluyendo la ***sinterización****;* en este caso los mecanismos de transferencia pueden ser diferentes: se puede tratar de la difusión de volumen de la sustancia de la fase dispersa a través del medio de dispersión (cuando es considerable la solubilidad en este medio de la sustancia de la fase dispersa), o bien a través de la propia fase dispersa, o también la difusión superficial en el límite de separación.

Capítulo X

CARACTERÍSTICAS DE LA ESTRUCTURA, ESTABILIDAD Y DESTRUCCION DE LOS DISTINTOS SISTEMAS DISPERSOS LIOFOBOS

En los capítulos previos se han descrito las leyes generales de aparición y las propiedades fundamentales de los sistemas dispersos, incluyendo las causas de destrucción y los factores de estabilización de los sistemas dispersos termodinámicamente inestables, es decir, liófobos. El presente capítulo está dedicado a la exposición de datos más concretos acerca de la obtención, estructura, propiedades y utilización de los diferentes sistemas dispersos. En este caso, se presta especial atención a la relación de las propiedades características de los sistemas dispersos (y de los métodos posibles para la modulación de su estabilidad) con el estado de fase del medio de dispersión y el de la fase dispersa. Comencemos por la descripción breve de las propiedades de los sistemas aerodispersos (aerosoles) en los cuales el medio de dispersión es un gas. Los aerosoles ocupan una posición especial entre otros sistemas dispersos: debido a su liofobia intrínseca, intentar su estabilización por introducción, por ejemplo, de sustancias tensioactivas, es poco eficaz. También son específicas las propiedades eléctricas de los aerosoles.

Posibilidades más diversas en cuanto a la estabilización las poseen los sistemas dispersos con medio de dispersión líquido: espumas, emulsiones, soles y suspensiones. La naturaleza de estabilidad de todos los sistemas depende en un grado considerable del estado de fase de la fase dispersa. Así, por ejemplo, las espumas, a semejanza de los aerosoles, son intrínsecamente liófobas, pero a diferencia de éstos pueden estabilizarse con eficiencia por introducción de sustancias tensioactivas. Las emulsiones y, hasta cierto punto, los soles pueden ser muy próximos por la naturaleza de su estabilidad a los sistemas coloidales liófilos termodinámicamente estables, y su estabilización por medio de sustancias tensioactivas puede asegurar una alta estabilidad del sistema.

Al final del capítulo se examinan sucintamente los sistemas con medio de dispersión sólido, en los cuales todos los procesos de variación del grado de dispersión se ven dificultados por la alta viscosidad del medio de dispersión y por los valores pequeños de los coeficientes de difusión de los componentes.

1. Aerosoles

Los sistemas dispersos en un medio de dispersión gaseoso, independientemente del estado físico de la fase dispersa, llevan el nombre de ***aerosoles***. Los sistemas con la fase dispersa líquida son ***nieblas*;** con la fase dispersa sólida son ***humos*** (para un grado de dispersión alto) y ***polvos*** (con grado de dispersión más fino o más grueso). Los aerosoles en los cuales a la par de fase dispersa sólida está presente también líquida, que se forma como resultado de la condensación del vapor en la superficie de partículas sólidas suelen denominarse con la palabra inglesa "***smog***" (contracción de *smoke* y *fog*: humo y niebla); precisamente aerosoles de esta índole con mayor frecuencia están presentes en la atmósfera de grandes urbes industriales **(Figura X-1).**

Figuea X-12: Ejemplos de aerosoles. (a) niebla, nubes; (b) polvo volcánico, microfotografía de polvo atmosférico compuesto de sales marinas, polvo, materia orgánica y humo de origen humano. una nebulosa, compuesta principalmente de polvo estelar. (c) Smog en Chicago.

2.-Aplicaciones

Los aerosoles desempeñan una función importante en los más diversos ámbitos. En la naturaleza estas sustancias condicionan, prácticamente, todos los fenómenos meteorológicos. En la agricultura están relacionados con la utilización de los aerosoles los problemas de riego por aspersión artificial y la aplicación de los pesticidas para luchar contra los parásitos y las enfermedades de las plantas. En la técnica, la depuración del aire y de diferentes mezclas gaseosas antes de su suministro a los reactores, así como la captación de materiales valiosos arrastrados por los gases de escape. En la medicina y en la vida cotidiana, la utilización de la forma de aerosoles para los preparados medicinales y los de química para usos domésticos, etc. Con el problema de protección contra los aerosoles que su forman durante la extracción dc los minerales, la quema del combustible y en otros procesos de producción están relacionadas muchas cuestiones clave de la protección de la salud de los hombres y de la naturaleza. En virtud de ello se presta gran atención al estudio de los aerosoles y de las condiciones de su formación y destrucción. La ciencia sobre los aerosoles constituye actualmente un tema importante y bien desarrollado de la química coloidal moderna.

3.-Características de estabilidad - sedimentación.

El medio de dispersión gaseoso aporta a las propiedades de los aerosoles una serie de rasgos específicos. En primer término, se trata de su carácter intrínsecamente liófobo, y la ausencia de formas eficaces de estabilización. El tiempo de destrucción de un sistema de aerosoles es determinado únicamente por la velocidad de sedimentación o de coagulación. En otras palabras, la estabilidad de los aerosoles, en todo caso, de los con una concentración considerable de la fase dispersa, reviste carácter cinético.

Otra particularidad de los aerosoles está relacionada con el hecho de que el orden de magnitud del tamaño de las partículas de la fase dispersa r es conmensurable con la longitud de recorrido libre medio de las moléculas en el gas $\Lambda_{moléc}$. La aplicabilidad de uno u otro método de descripción del movimiento de las partículas se define por la relación de las magnitudes r y $\Lambda_{moléc}$, el ***número de Knudsen*** $Kn = \Lambda_{moléc}/2r$. Para $Kn < 10^{-2}$ son aplicables las leyes de la mecánica (aerodinámica) de los medios continuos, en particular, la ***ley de Stokes***:

$$v = \frac{F}{6\pi\eta r} \qquad \text{(X-1a)}$$

Para partículas de pequeñas dimensiones, cuando $Kn > 10^2$, son aplicables las leyes de la teoría cinético-molecular, de acuerdo con la cual la resistencia que se opone al movimiento de las partículas es proporcional a la sección de las partículas, y la velocidad de su movimiento v por acción de la fuerza F es igual a

$$v = \frac{F}{2m_{moléc}} = \frac{\Lambda_r}{v_{moléc}} = \frac{F}{2\pi r^2 m_{moléc} v_{moléc} N_A c} \qquad \text{(X-1b)}$$

donde $m_{moléc}$ es la masa de las moléculas de gas; $v_{moléc} = (8k_BT/\pi m_{moléc})^{1/2}$, la velocidad media de su movimiento; Λ_r la longitud de recorrido libre de la partícula: $\Lambda_r = 1/\pi r^2 N_A c$, y c, la concentración del gas. Esta resistencia aparece debido a que para una partícula en movimiento, la velocidad media (relativa) en el impacto de una molécula contra su superficie delantera resulta más alta que la velocidad del impacto contra su superficie posterior.

Para la mayoría de los sistemas de aerosoles más importantes el número de Knudsen tiene valor intermedio: $10^{-2} < Kn < 10^2$. Para la descripción del comportamiento de tales sistemas sólo existen relaciones empíricas, como, por ejemplo, ***la fórmula propuesta por Canningham***:

$$v = \frac{F}{6\pi\eta r}(1 + 1{,}26Kn) = \frac{F}{6\pi\eta r}\left(1 + 0{,}63\frac{\Lambda_{moléc}}{r}\right) \qquad \text{(X-1)}$$

Cuando $r >> \Lambda_{moléc}$ esta expresión se transforma en la ley de Stokes, y cuando $r << \Lambda_{moléc}$ dicha expresión da la dependencia cuadrática entre la fuerza de rozamiento y el radio de las partículas:

$$v \propto F/r^2$$

Muchas propiedades específicas de los aerosoles están relacionadas con las particularidades del medio de dispersión, del aire, con su baja viscosidad y la pequeña conductividad eléctrica. La liofobia de los

aerosoles y los altos coeficientes de difusión en la fase gaseosa condicionan la gran velocidad de los procesos de destilación isotérmica y de coagulación, lo que tiene por resultado la alteración de la estabilidad de agregación del sistema. La pequeña viscosidad del medio de dispersión da lugar a que las partículas se sedimentan rápidamente, y el sistema de aerosol se destruye cuando las dimensiones de las partículas o de sus agregados son mucho menores que las de los liosoles. Como resultado, la concentración y el grado de dispersión de los aerosoles altamente dispersos desde el inicio disminuyen con bastante rapidez. En los aerosoles reales, por regla general, la concentración de la fase dispersa constituye no más que 10^8 a 10^6 partículas.cm^{-3}, lo que es mucho menor que la concentración de los liosoles que llega a 10^{15} partículas.cm^{-3}. En la mayoría de los aerosoles el tamaño de las partículas corresponde al intervalo de 10^{-5} a 10^{-3} cm; partículas mayores se sedimentan con rapidez, mientras que las pequeñas desaparecen debido a la coagulación.

4.-Carga de las partículas de aerosoles

A diferencia de los soles en las soluciones de electrólitos, la carga en las partículas de los aerosoles es una magnitud aleatoria que es determinada por las colisiones accidentales de las partículas con los iones en los gases. Cuando se carga la partícula, que se puede considerar como un condensador esférico de capacidad C proporcional al radio de la partícula r, el trabajo de carga es igual a

$$W_{el} = \frac{q^2}{2C} = \frac{q^2}{8\pi\varepsilon\varepsilon_o r} \approx \frac{q^2}{8\pi\varepsilon_o r}$$

($\varepsilon_o = 8{,}85.10^{-12}$ F/m es la permitividad en el vacío en unidades SI). En virtud de que la constante dieléctrica del aire ($\varepsilon \approx 1$) es mucho menor que la del agua ($\varepsilon \approx 80$), para cargar hasta valores iguales de carga las partículas de los aerosoles se requiere realizar mayor trabajo que en el caso de hidrosoles. Como consecuencia, la carga media de las partículas de los aerosoles resulta más baja que en los hidrosoles, y fluctúa con mayor amplitud de partícula a partícula. De acuerdo con la teoría de las fluctuaciones, el valor de la carga media es determinado por la relación

$$\overline{q^2} = \frac{k_B T}{d^2 W_{el}/dq^2} = 4\pi\varepsilon_o r k_B T \qquad \text{(X-2)}$$

Para partículas de radio $r \approx 10^{-6}$ m, cuando T ≈ 300 K y $k_B T \approx 4{,}2x10^{-21}$ J, se tiene $(q^2)^{1/2} \approx 7x10^{-19}$ C, es decir, en promedio, la carga de una partícula corresponde tan sólo a varias (unas cuatro) cargas elementales (la carga del electrón es $e = 1{,}6x10^{-19}$ C). Al observar las partículas de aceite en experimentos sobre la electroforesis de las gotas de niebla de aceite (sobre el fondo de su movimiento browniano), Millikan demostró que la carga de las partículas siempre resulta ser múltiplo de una misma magnitud, e. Esta circunstancia dio la posibilidad de demostrar el carácter discontinuo de la carga eléctrica y determinar la magnitud de la carga elemental, lo que le valió el Premio Nobel.

5.-Potencial de sedimentación

La existencia de las cargas en la superficie de las partículas de aerosoles condiciona una serie de fenómenos importantes. En primer término, está la aparición de considerables potenciales durante la sedimentación de aerosoles con partículas de carga del mismo signo, lo que da lugar a la creación de cargas en la atmósfera y de interferencias en el funcionamiento de instalaciones radioeléctricas.

La sedimentación de partículas de aerosoles, por ejemplo, de gotitas de niebla con radio r, carga media q y concentración n genera una corriente eléctrica y provoca la aparición de un campo eléctrico de tensión E (potencial se sedimentación). De acuerdo con lo expuesto anteriormente (cap. VII), la intensidad del campo que se produce durante la sedimentación en un medio con conductividad eléctrica específica κ_o es

$$-E = \frac{2\varepsilon_o\varphi_o nmg}{3\kappa_o\eta + 8\pi(\varepsilon_o)^2 r(\varepsilon_o)^2 n} = \frac{nmg(q/r)}{6\pi\kappa_o\eta + nr(q/r)^2} \qquad \text{(X-3)}$$

el potencial de la superficie φ_o que, en el caso de aerosoles, es igual al potencial electrocinético ζ, está ligado a la carga de la partícula mediante la relación:

$$\varphi_o = \zeta = q/4\pi\varepsilon_o r$$

Frumkin demostró que debido al gran momento dipolar de las moléculas de agua el potencial

eléctrico φ_o en la superficie de las gotitas de niebla de agua puede llegar a 250 mV. De acuerdo con la expresión (X-3), durante la sedimentación de partículas con $r \approx 10^{-5}$ m y $m \approx 5.10^{-9}$ g, siendo $n \approx l0^{10}$ partículas/m^3 (lo que es característico para los cúmulos), $\eta \approx 1{,}7x10^{-4}$ P ($1{,}7x10^{-5}$ Pa.s) y $\kappa_o \approx 4x10^{-14}$ S/m, pueden crearse campos eléctricos con una intensidad E del orden de kilovoltio por centímetro. En condiciones no estacionarias (durante la convección) los valores de E pueden ser más altos y llegar magnitudes para las cuales tiene lugar la ruptura dieléctrica del aire por la descarga de un rayo.

Situaciones similares pueden producirse en ambientes con suspensión de polvos, y si éstos son combustibles, como polvo de carbón o harina, pueden producirse chispas que causen explosiones. Por eso se suele usar un a niebla de agua en minas de carbón que a la par de aglomerar el polvo y acelerar su deposición, aumenta la conductividad κ_o del medio, reduciendo el potencial de sedimentación. En molinos harineros se trata de evitar la formación de polvos en suspensión. En el puerto de la ciudad de Bahía Blanca dos veces, al acelerar la carga de buques cerealeros con trigo en días excepcionalmente secos, se generó una nube de polvillo de trigo altamente inflamable y cargado por la fricción, que produjo una descarga y ésta una explosión que destruyó los elevadores, en una magnitud tal que inicialmente se pensó que era un atentado terrorista (En esa época -años 1970- Argentina sufría una guerra civil contra grupos marxistas). Otra razón para evitar la formación de tales aerosoles, en especial los muy finos, capaces de llegar a los alvéolos pulmonares, es reducir su posibilidad de aspiración ya que causan enfermedades pulmonares tales como silicosis y antracosis (enfermedad de los mineros).

6.-Formación de aerosoles

Análogamente a todos los sistemas dispersos, los aerosoles pueden formarse por medio de dispersión de las fases macroscópicas, como mediante la condensación. La descripción teórica de estos procesos se ha dado antes en el capítulo IV. Por regla general, en los aerosoles formados en los procesos de dispersión el grado de dispersión no es alto y son más polidispersos que los aerosoles formados mediante procesos de condensación. Los métodos de dispersión de formación de aerosoles constituyen la base de obtención y de utilización de muchos materiales y preparados importantes. Es, por ejemplo, la obtención de polvos por medio de la molienda de materiales sólidos, la aspersión por inyectores de combustible líquido (para intensificar el proceso de combustión), de pesticidas para proteger las plantas contra los parásitos, de pinturas y barnices cuando se aplican recubrimientos protectores, etc. En la naturaleza, con la creación de aerosoles por medio de dispersión está relacionada la formación del polvo.

La formación de aerosoles por condensación es el proceso natural y tecnológico principal de formación de aerosoles altamente dispersos; así, por ejemplo, la aparición de cúmulos que contienen gotitas de agua o de cirros que constan de pequeños cristales de hielo se produce, fundamentalmente, como resultado de nucleación heterogénea sobre partículas de polvo y en microcristales de sal. Tales microcristales aparecen cuando se secan las minúsculas salpicaduras de agua del mar y ascienden a gran altura arrastrados por los flujos convectivos de aire.

Una influencia sustancial sobre el proceso de formación de aerosoles por condensación la ejerce la carga eléctrica. Como se ha señalado antes, la aparición de carga en las partículas del aerosol, relacionada con el consumo de trabajo (trabajo de carga) puede provocar una disminución considerable de la tensión superficial en el límite partícula - medio, lo que es de especial importancia para las partículas gérmenes (véase el capítulo IV). El valor de la disminución de la tensión superficial de una partícula de radio r que lleva la carga q se puede determinar al integrar la ***ecuación de Lippmann***:

$$-\frac{d\sigma}{d\varphi_o} = \rho_s$$

donde $\rho_o = q/4\pi r^2$ es la densidad superficial de la carga, y φ_o, el potencial de la gota. Como resultado de la integración se obtiene:

$$\sigma_o - \sigma = \frac{q^2}{32\pi^2 r^3 \varepsilon_o} \qquad \text{(X-4)}$$

es decir, la disminución del valor de σ en la interfase entre la gota y el vapor durante su carga es proporcional al cuadrado de la carga.

La relación entre la presión de equilibrio del vapor y el tamaño de la partícula de aerosol es descrita por la ***ecuación de Kelvin*** que para las partículas con carga q toma la forma

$$P(r) = P_o \exp\left[\left(\frac{2\sigma_o}{} - \frac{q^2}{}\right) V_m\right] \qquad \text{(X-5)}$$

$$r \quad \left\lfloor \frac{}{16\varphi_o \pi^2 r^4} \right\rfloor RT \Big\rfloor$$

A esta expresión le corresponde una curva con un máximo (**Fig. X-2**); así, por ejemplo, para $\sigma \approx 70$ mJ/m^2 y la carga q = e, la posición del máximo corresponde a partículas con radio de 1 a 2 nm.

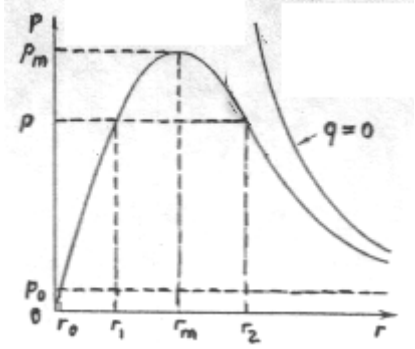


Figura X-2.- Variación de la presión de vapor de equilibrio P en función del radio de partículas de aerosol cargadas.

Como se ha señalado antes (véase el capítulo IV), durante la formación homogénea de una nueva fase, para la aparición de un germen estable es necesaria una fluctuación cuyo trabajo es determinado por la magnitud de la saturación del medio madre. Cuando se tienen cargas, por ejemplo, iones libres en la atmósfera de vapor cuya presión supera la presión P_m correspondiente al máximo de la curva P vs. r, la formación de gérmenes de radio r_m no requiere fluctuación: las gotitas de fase líquida se producen como resultado de la condensación en los iones como núcleos de condensación. Tales gotitas crecen espontáneamente por toda la región de tamaños hasta $r \to \infty$. Para $P = P^* < P_m$ se crean gérmenes de radio r_1; para su ulterior crecimiento se necesita una fluctuación, y como resultado de ésta los gérmenes crecen hasta el tamaño r_2 y, después, siguen creciendo espontáneamente. El trabajo de fluctuación, en este caso, es mucho menor que durante la formación homogénea de gérmenes no cargados. Incluso cuando $P = P_o$, o sea, en ausencia de sobresaturación en el vapor, se crean gotas de radio r_o. La capacidad de las cargas eléctricas de facilitar la aparición de gérmenes de una nueva fase (disminuir el trabajo de su formación) constituye la base de funcionamiento de aparatos tales como la cámara de Wilson y la de burbujas. En la cámara de Wilson la condensación intensa del vapor es provocada por los iones que genera en su recorrido la partícula en vuelo. Las trayectorias del vuelo de las partículas se hacen visibles (debido a la dispersión de la luz), lo que permite descubrir la presencia de las partículas elementales y establecer su carácter. En la cámara de burbujas como medio se utiliza un líquido "dilatado", es decir, un líquido que se encuentra bajo presión negativa.

7.-Estabilidad de los aerosoles

En distintas ramas prácticas se plantea de manera el problema de gobernar la estabilidad de los aerosoles. En unos casos, por ejemplo, cuando los aerosoles se utilizan como cortinas de humo, es necesario mantener la estabilidad del sistema, en otros casos es preciso ya sea prevenir su formación, o bien asegurar su destrucción eficaz. Por ejemplo, se requiere destruir (hacer precipitar) los finos polvos suspendidos en el aire cuya formación casi siempre acompaña el proceso de trituración y molienda de materiales sólidos. Con frecuencia, tales aerosoles representan un considerable peligro para la salud humana, puesto que, al penetrar en los pulmones, provocan enfermedades pulmonares (silicosis, antracosis). Muchas sustancias orgánicas en estado de aerosoles altamente dispersos, encierran el peligro de explosión, por cuanto la deflagración abarca instantáneamente una enorme superficie y viene acompañada de un brusco aumento de volumen. Esto se refiere, en particular, a sustancias tan comunes y corrientes como harina, azúcar, polvo del carbón, residuos en forma de polvo de la elaboración de materiales polímeros, etc.

El aumento considerable de la cantidad de aerosoles generados por la actividad humana, que se crean durante la combustión, puede modificar notablemente las condiciones de formación de las nubes y con ello, también el clima de nuestro planeta. Por fortuna, en las principales "fábricas del clima", o sea, en las zonas tropicales de los océanos Atlántico. Pacífico e Indico, así como en las regiones circumpolares, debido a su débil desarrollo industrial, por ahora son relativamente pequeños los escapes tecnógenos. Otra consecuencia ecológica peligrosa del aumento de la cantidad de aerosoles antropógenos (en la actualidad, éstos son aproximadamente un 20 % de la cantidad total de aerosoles en la naturaleza) es la disminución de la transparencia de la atmósfera.

Existen datos acerca de que la concentración de aerosoles en la atmósfera aumenta después de grandes erupciones volcánicas, lo que puede influir en las condiciones climáticas. Así, por ejemplo, durante la

erupción catastrófica (explosión) del volcán en la isla de Krakatoa en Indonesia en 1883, fueron expulsadas a la atmósfera cerca de 18 km^3 de partículas sólidas de todas dimensiones, entre las cuales las menores permanecieron más de un año en estado suspendido.

La mayoría de los métodos de destrucción de los aerosoles está relacionada con la intensificación de los procesos de coagulación, coalescencia y adhesión de las partículas de aerosoles a las superficies (a las paredes sólidas de los filtros, a las gotas de líquido durante el riego artificial por aspersión), así como de los procesos de sedimentación (cambiando la velocidad y la dirección del flujo del aerosol durante la sedimentación inercial).

En un volumen cerrado, por ejemplo, en un poro de diámetro d, la destrucción de un aerosol puede tener lugar debido a la sedimentación (de partículas mayores) y de difusión (de partículas pequeñas) a las paredes del poro y de la posterior sedimentación en éstas. El tiempo de sedimentación de los aerosoles como resultado de sedimentación es $t_{sed} \approx d/v$, donde $v = mg/6\pi\eta r$ es la velocidad de movimiento de una partícula de radio r en un medio con viscosidad η, y como resultado de difusión, $t_{dif} \approx d^2/D$, donde $D \approx k_BT/6\pi\eta r$ es el coeficiente de difusión de las partículas). La concurrencia de estos dos factores conduce a que en los filtros con poros de radio de 10^{-3} a 10^{-2} cm las partículas más estables resultan ser las de tamaños medios iguales a 10^{-5} a 10^{-4} cm para las cuales $t_{sed} \approx t_{dif}$, es decir, mgd ≈ varios k_BT. La captación de tales partículas es una tarea bastante complicada. La eficacia de la captación aumenta sustancialmente mediante el uso de filtros con poros muy tortuosos (filtros de Petriánov).

Un método eficaz de controlar la estabilidad de los aerosoles atmosféricos es la pulverización en éstos de soluciones concentradas de sustancias higroscópicas (por ejemplo, de cloruro de calcio) o de partículas sólidas (yoduro de plata, dióxido de carbono sólido). La condensación del vapor de agua provocada por este procedimiento y el crecimiento de las gotitas de agua (o de cristales pequeños de hielo en las nubes sobreenfriadas) dan lugar a la formación de precipitaciones atmosféricas. De modo análogo puede dispersarse la niebla.

En la industria, para la destrucción de aerosoles con el fin de depurar las mezclas gaseosas, se utiliza ampliamente la acción de un campo eléctrico (***método de Cottrel***). En el filtro eléctrico de Cottrel, al dejar pasar humo o niebla a través de un campo eléctrico de alta tensión, se comunica carga a las partículas del aerosol. La carga de las partículas producida por la adsorción de los iones que aparecen como resultado de la ionización del aire durante la descarga en corona (preferentemente, de iones negativos) asegura la electroforesis y la precipitación de las partículas en el ánodo.

8.-Espumas y películas espumosas

Una ***espuma*** es una dispersión del gas (con mayor frecuencia, del aíre) en un medio de dispersión líquido, y representa un sistema liófobo típico. Se distinguen dispersiones diluidas del gas en el líquido, que debido a su parecido a las emulsiones diluidas suelen denominarse emulsiones gaseosas, y espumas propiamente dichas con un contenido de fase gaseosa que supera el 70 % del volumen. Como característica de concentración de la espuma se utiliza, con frecuencia, la relación del volumen de la espuma al volumen del líquido contenido en dicha espuma; esta magnitud lleva el nombre ***de coeficiente de multiplicidad de la espuma K***. A raíz de la inestabilidad de sedimentación de la mayoría de las emulsiones gaseosas, cuando las burbujas emergen (sedimentación inversa) por encima se forma una capa de espuma concentrada y precisamente en ésta se desarrollan después los procesos de destrucción del sistema.

En las espumas, las células llenas de gas están separadas por películas del medio de dispersión. Una figura característica ideal de las células de las espumas es un dodecaedro pentagonal (sólido de doce caras que son pentágonos y que tiene treinta aristas y veinte vértices; **Fig. X-3**). Sin embargo, estas figuras no pueden llenar continuamente el espacio, y en la espuma real el número medio de películas que rodean la célula es próximo a 14.

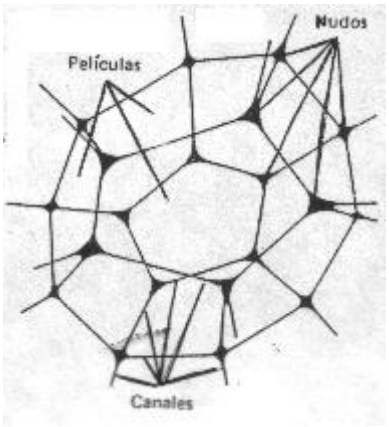


Figura X-3.-Estructura de una célula de espuma.

Las aristas de la célula de espuma son los ***canales de Gibbs - Ptateau*** (véase la **Figura X-4**). Plateau demostró que en un canal pueden converger solamente tres películas dispuestas formando ángulos de 120º. Como se ha señalado en el capítulo IX, la superficie del canal tiene forma cóncava complicada definida por la condición de constancia de sumas de dos curvaturas principales; la presión capilar bajo la superficie cóncava condiciona la presión reducida en el canal de Gibbs - Plateau.

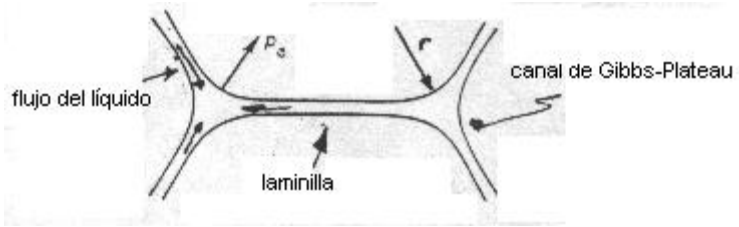


Figura X-4.- Presión capilar en los canales de Gibbs - Plateau de una espuma.

En espumas con un alto coeficiente de multiplicidad, la superficie del canal de Gibbs - Plateau es aproximadamente cilíndrica, es decir, tiene sección constante en forma de "triángulo con paredes cóncavas", y la presión en éste se ve reducida, en comparación con la presión en las células de espuma, en la magnitud σ/r_{curv}, donde r_{curv} es el radio de curvatura de la superficie del canal.

Los vértices de los dodecaedros pentagonales vecinos forman nudos en los cuales convergen, como demostró Plateau, cuatro canales; en este caso, cuatro vértices más cercanos al vértice dado forman un tetraedro (similarmente a la disposición de los átomos de la esfera de coordinación más próxima en la red del diamante). Los canales y los nudos forman un sistema ramificado único por el cual puede efectuarse la transferencia del medio de dispersión, en particular, su escurrimiento bajo la acción de la gravedad.

En las espumas con coeficiente de multiplicidad no muy alto (hasta un valor de 100 a 1000, dependiendo del grado de dispersión del sistema y el espesor de las películas) la parte fundamental del medio de dispersión está contenida en los canales y tan sólo una fracción insignificante entra en las películas; el contenido de líquido en los nudos es máximo cuando se trata de espumas con un coeficiente de multiplicidad muy bajo (para un coeficiente de multiplicidad que se aproxima a tres).

Por lo general, las espumas reales son polidispersas. Haciendo pasar gas a través de un único tubo capilar se puede obtener también espuma inicialmente monodispersa; más tarde, durante la ruptura de las películas, la misma se convierte en polidispersa. Esta circunstancia implica un cambio de forma de las células de las espumas. Sin embargo, en todos los casos se observa la regla de Plateau (tres películas forman un canal, cuatro canales forman un vértice). El grado de dispersión de la espuma puede caracterizarse por su superficie específica; con mayor frecuencia se miden ciertos valores medios de los parámetros geométricos de la célula, por ejemplo, el número medio de células en una unidad de volumen n o el radio equivalente medio r que está vinculado con n por medio de la relación $4\pi r^3 n/3 = 1$. El espesor de las películas h, el radio equivalente medio de las células r (o su número por unidad de volumen), el coeficiente de multiplicidad medio de la espuma h, así como la altura de la columna (capa) de la espuma H_m son precisamente los parámetros geométricos principales que en primera aproximación caracterizan la estructura de la espuma; en un análisis mrás completo conviene considerar la variación de los tres primeros parámetros a lo largo de la altura de la columna de espuma (véase más abajo).

9.-Producción de espumas

Las espumas y las películas espumosas aisladas representan un medio adecuado para estudiar la naturaleza de la estabilidad relativa de los sistemas dispersos liófobos y de los mecanismos y la cinética de su destrucción. Al mismo tiempo, las espumas se utilizan ampliamente en diferentes campos de la técnica moderna: en la extinción de incendios, en la flotación, en la producción de artículos de panadería y confitería (el pan es un ejemplo de espuma solidificada), de materiales termoaislantes (hormigones alveolares, plásticos de células cerradas, gomas microporosas, etc.). Por lo general, la obtención de espumas se realiza por medio de dispersión de aire (o, con menor frecuencia, de otro gas) en un líquido que contiene alguna sustancia tensioactiva llamada ***agente espumante o espumígeno***; a veces se adicionan estabilizadores de espuma que también son sustancias tensoactivas que intensifican la acción del agente espumígeno.

La dispersión del gas puede llevarse a cabo haciéndolo pasar a través de una capa de líquido (espumas de barbotaje) o valiéndose de agitadores en el volumen del líquido. También se aplican generadores de espuma de diferente estructura en muchos de los cuales la formación de espuma tiene lugar en una rejilla **(Fig. X-5)**; en este caso, al prefijar los consumos de aire y de solución del agente espumígeno, es posible obtener espuma con el coeficiente de multiplicidad necesario. Para asegurar el grado de dispersión requerido de la espuma, en el camino del flujo espumoso se coloca una serie de rejillas en las cuales transcurre la dispersión de las células de la espuma. Tales generadores de espuma pueden garantizar una obtención rápida de grandes cantidades de espuma necesarias durante la extinción de los incendios, especialmente, de combustibles y de otros líquidos orgánicos inflamables.

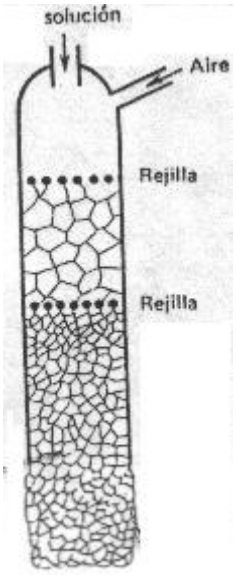


Figura X-5.-Representación esquemática de un generador de espuma de rejilla.

Las espumas en las cuales tiene lugar la solidificación del medio de dispersión (pan, materiales celulares) se forman, de ordinario, por vía de condensación basada en el desprendimiento de algún gas, en la mayoría de los casos de CO_2, como resultado de una reacción química o de un proceso bioquímico.

10.-Destruccion de las espumas

La ***destrucción de la espuma*** está acompañada de la variación en función del tiempo de los parámetros enumerados con anterioridad que caracterizan la estructura de la espuma, y está relacionada con el desarrollo de los procesos examinados en el capítulo precedente de adelgazamiento y de ruptura de la película, de destilación isotérmica del gas desde células pequeñas hacia mayores, como asimismo de sinéresis, o sea, del escurrimiento del medio de dispersión desde los canales de Gibbs-Plateau por acción de la gravedad. Examinemos consecutivamente los métodos y los resultados principales del estudio de la cinética de variación de estos parámetros.

11.-Variación del espesor de las películas

El ***espesor de las películas espumosas*** y su variación en función del tiempo han sido estudiados por J. Perrin, K. Mysels, A.D. Sheludko, B.V. Deriaguin, H. Sonntag y otros autores. Estas investigaciones se realizan, habitualmente, en películas espumosas individuales, por ejemplo, en micropelículas, valiéndose de la

celda elaborada por Sheludko y representada en la **Fig. X-6.**

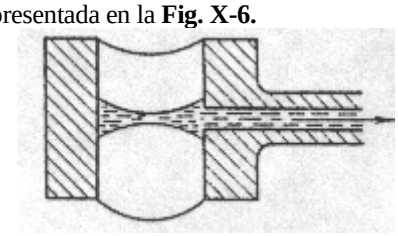


Figura X-6.-Celda para el estudio de películas individuales.

Después de llenar la celda con la solución del agente espumígeno (hasta que en el lado inferior de la celda aparezca una gota) se procede a la succión de la solución con la ayuda de una microbomba conectada con la tubuladura lateral; en este caso, en la celda por arriba y por abajo se forman meniscos (véase la **Fig. X-6)** los cuales, a medida que se succiona el líquido, van acercándose paulatinamente. Al entrar los meniscos en contacto, en su centro se forma una película microscópica rodeada de un ancho canal de Gibbs-Plateau; la presión en este canal, como se ha señalado en el capítulo IX, en comparación con la presión atmosférica está reducida en la magnitud $2\sigma/r_o$, donde r_o es el radio del canal de la célula; una subsiguiente succión del medio de dispersión conduce al ensanchamiento de la película, al estrechamiento del canal, al aumento de la curvatura de su superficie y, por consiguiente, a la ulterior reducción de la presión en éste.

Para el estudio de la estructura de la película y la medición de su espesor se suelen utilizar métodos ópticos y, en primer lugar, los de interferometría. La intensidad de la luz reflejada por la película debido a la interferencia depende de modo complejo de la relación entre el espesor de la película y la longitud de onda luminosa incidente **(Fig. X-7).** Para las películas "gruesas", al iluminarlas con luz monocromática, se observan varios máximos de intensidad I; a éstos les corresponden los espesores de las películas determinados como $h = (k + 1/2)\lambda/2\eta$ donde k (el orden de interferencia) es un número entero, y η, el índice de refracción del material de la película. Observadas en la luz blanca tales películas parecen teñidas de diferentes colores, según sea su espesor. Las películas delgadas con espesor $h \leq \lambda/10$ en la luz reflejada parecen grises, y películas más finas aún, negras. Para las películas grises y negras la medición de la intensidad de la luz reflejada permite hallar su espesor, y el estudio de la intensidad de la luz reflejada en función del tiempo da la posibilidad de determinar la cinética del adelgazamiento.

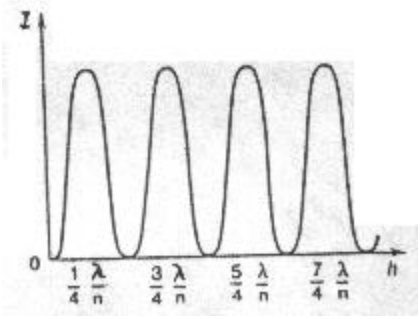


Figura X-7.- intensidad I de la luz monocromática reflejada en función del espesor de una película.

Investigaciones detalladas en esta dirección fueron realizadas por las escuelas de Sheludko en Bulgaria y Mysels en los EE.UU. Estas demostraron **(Fig. X-8)** que el escurrimiento del líquido desde las películas está sujeto, fundamentalmente, a la ecuación de Reynolds analizada en el capítulo anterior:

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{2}{3}\frac{\Delta P h^3}{\eta r^2}$$

Esto significa que la existencia en la superficie de la película de capas de adsorción de sustancias tensioactivas asegura la "solidificación" de las superficies como consecuencia del efecto Marangoni-Gibbs. Al mismo tiempo puede haber también desviaciones con respecto al régimen de Reynolds de adelgazamiento de las películas. En algunos casos, como lo demostraron los trabajos de I.B. lvanov y col. en Bulgaria, estas desviaciones están relacionadas con la difusión en las superficies y en el volumen de las moléculas de sustancias tensioactivas. En otras ocasiones (especialmente, para películas de grandes dimensiones) puede observarse un adelgazamiento más rápido de las partes periféricas de las películas con el mantenimiento en su parte central de un sector de película más gruesa (el llamado ***"dimple[78]"***; esta parte central, a continuación, puede confluir con el canal de Gibbs-Plateau.

[78] inglés: hoyuelo.

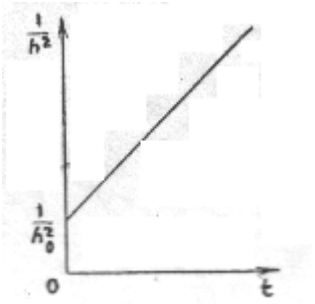


Figura X-8.- Cinética de variación del espesor h de películas por escurrimiento del líquido en coordenadas $1/h^2$ vs. t.

12.-Estabilidad de las películas y presión de acuñamiento

El adelgazamiento de las películas puede terminar con su ruptura o con el establecimiento de estado de equilibrio metaestable cuando la presión de acuñamiento en la película es igual a la presión capilar determinada por la curvatura de la superficie del menisco que rodea la película; este valor se puede cambiar succionando el líquido a partir del canal de Gibbs - Plateau. La aparición de una presión de acuñamiento positiva en las películas espumosas puede estar condicionada por la componente electrostática de dicha presión. En la zona de películas relativamente gruesas (véase el capítulo IX) la presión de acuñamiento en la película es determinada por las componentes molecular y electrostática, por consiguiente:

$$P_\sigma + \Pi_{el} + \Pi_{moléc} = 0 \qquad \text{(X-6)}$$

A esto corresponde la disminución, observada en algunos casos, de los espesores de equilibrio de las películas, si junto a sustancias tensioactivas, en la composición del medio de dispersión se introduce un electrólito: en este caso la magnitud de la componente electrostática de la presión de acuñamiento para el espesor dado de película disminuye y la condición (X-6) corresponde al menor espesor de las películas. Como han demostrado diversas investigaciones, la variación del espesor de las películas espumosas con la concentración del electrólito en el medio de dispersión queda bien definida por la teoría DLVO (de Deriaguin, Landau, Verwey y Overbeek). Más aún, variando la presión capilar en el canal de Gibbs-Plateau y midiendo los espesores de las películas es posible, de acuerdo con la expresión (X-6), obtener la dependencia de la presión de acuñamiento con respecto al espesor de la película, siendo constante la concentración del electrólito. En la **Fig. X-9** se representan las porciones de las isotermas de la presión de acuñamiento, obtenidas con la ayuda de este método por J. Jrístov, D. Eksérova y P.M. Kriigliakov, para películas "grises" (curva 1), negras primarias (curva 2) y negras newtonianas (curva 3) que se formaron a partir de una solución de dodecilsulfato de sodio (de concentración 10^{-3} mol/L) con adiciones de 10^{-3}; 0,1 y 0,4 mol/L de NaCl, respectivamente.

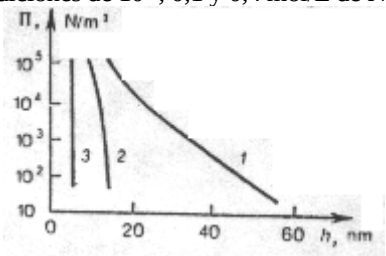


Figura X-9.- Isotermas de presión de acuñamiento Π vs. h para películas grises (curva 1), negras primarias (curva 2) y negras newtonianas (curva 3).

En la figura se advierte la fuerte compresibilidad (disminución del espesor con el aumento de la presión de acuñamiento) de las películas "grises", la débil compresibilidad de las películas negras y, prácticamente, la total incompresibilidad de las películas negras newtonianas.

13.-Tensión de película

Junto con la medición de los espesores de las películas, las mediciones interferométricas permiten obtener otra importante característica termodinámica de las películas: su energía libre específica, F_{pel} o, como se dice con mayor frecuencia, la ***tensión de la película*** σ_{pel} (por analogía con la superficie de separación de las fases, la energía específica de la película es igual, numéricamente, a su tensión)[1]):

$$\sigma_{pel} = F_{pel} = 2\sigma - \int_{\infty}^{h} \Pi(h)\, dh$$

donde σ es la tensión superficial del medio de dispersión en el menisco que rodea la película. La diferencia $\Delta\sigma_{Pel} = \sigma_{pel} - 2\sigma$ caracteriza la energía de interacción en la película; esta magnitud es negativa en la zona de formación de películas estables. La medición de la magnitud σ_{pel} se basa en que cuando $\Delta\sigma_{Pel} < 0$ la película forma con el canal de Gibbs-Plaleau el ángulo de contacto θ (**Fig. X-10**). Este ángulo es determinado por la relación

$$\sigma_{pel} = 2\sigma \cos(\theta/2) \qquad \text{(X-8)}$$

De aquí

$$-\Delta\sigma_{pel} = 2\sigma[1 - \cos(\theta/2)] \approx \sigma\frac{\theta^2}{4} \qquad \text{(X-8a)}$$

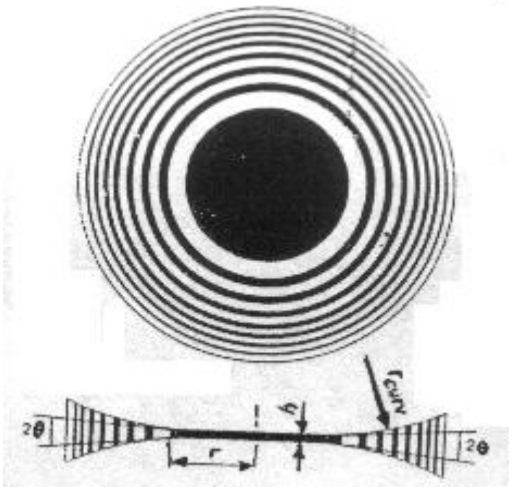


Figura X-10.-Cuadro interferométrico de una película rodeada por un canal de Gibbs-Plateau y esquema del cálculo del ángulo de contacto θ.

La determinación interferométrica del ángulo de contacto se basa en la medición de las distancias entre los anillos de Newton: máximos de intensidad de la luz reflejada en el canal de Gibbs - Plateau (véase la **Fig. X-10)**. Por cuanto se conocen los espesores que corresponden a los máximos de intensidad (véase la **Fig. X-7**), estas mediciones dan la posibilidad de calcular el perfil del canal de Gibbs - Plateau y, con ello, el ángulo de contacto θ y la tensión de la película.

Como han demostrado las investigaciones realizadas por Sheludko y Eksérova, así como por Mysels, dependiendo de la composición del medio de dispersión (la concentración de la sustancia tensioactiva y del electrólito en dicho medio) pueden formarse películas negras de ambos tipos mencionados anteriormente: primarias, u ordinarias, y secundarias, o newtonianas. Para las películas negras primarias son característicos valores más bajos de $\Delta\sigma_{pel}$ (centésimas de mN/m) que los de los secundarios (décimas de mN/m); el espesor de la película primaria supera 7 nm y depende de la concentración del electrólito en el medio de dispersión, mientras que las películas secundarias tienen un valor prácticamente constante que se aproxima al doble de la longitud de la cadena de la molécula de sustancia tensioactiva y, de ordinario, es de cerca de 4 nm **(**Fig. X-11).

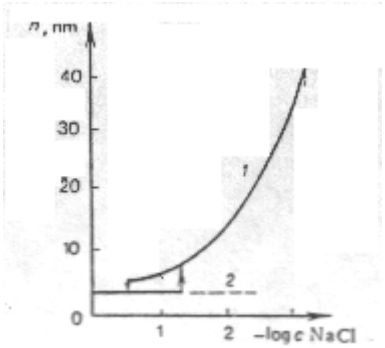


Figura X-11.- Variación del espesor de las películas negras primarias (curva 1) y secundarias (curva 2) con la concentración de electrólito.

Entre estos dos tipos de películas se consiguen observar transiciones reversibles durante la variación de la presión capilar.

En los experimentos de Sheludko y col. fue establecida la relación entre el tipo de película en formación y la estabilidad de la espuma formada a partir de la solución con la misma composición (y el tiempo de vida t_p). Se descubrió (**Fig. X-12**) que las espumas estables se forman en concentraciones mayores que la concentración (c_{pn}) de las sustancias tensioactivas, correspondiente a la aparición de las películas negras.

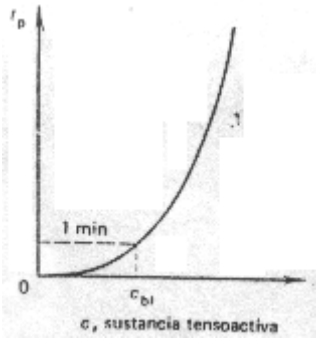


Figura X-12.- Dependencia del tiempo de vida de la película (t_p) y la concentración de surfactante.

14.-Variación del grado de dispersión de las espumas

La variación del grado de dispersión de la espuma en el tiempo puede relacionarse tanto con el transcurso del proceso isotérmico de transferencia del gas a través de las películas o lamelas, como con la ruptura de las propias películas. La medición del grado de dispersión de la espuma y de su variación en el tiempo se lleva a cabo, habitualmente, calculando el número de células que están en contacto con la pared del recipiente en el cual se encuentra la espuma (valiéndose de microfotografías). La transferencia isotérmica del gas desde células pequeñas con alta presión del aire hacia células grandes en las cuales la presión del aire es menor, es particularmente esencial para espumas polidispersas con alto grado de dispersión, es decir, en las etapas iniciales de su dispersión. Por cuanto el espesor de las películas en las espumas en estado próximo al metaestable de equilibrio no varía en el tiempo, resulta que la cinética de crecimiento de las células de las espumas durante la transferencia isotérmica del gas, como fue demostrado por ***de Vries***, se define bien por la relación:

$$r\frac{dr}{dt} = \frac{2\sigma c_o D(V_m)^2}{\delta RT} = \text{constante}$$

donde r es el radio medio de las burbujas, δ el espesor de la lamela, D el coeficiente de difusión del gas, c_o su solubilidad en el material de las lamelas y V_m su volumen molar.

La ruptura de las películas en las espumas reviste carácter aleatorio y, en este caso, la probabilidad de la ruptura de las películas y de la agregación de las células vecinas es proporcional al número de películas kn en el tiempo considerado:

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{kn}{t_1}$$

donde n es el número de células en la unidad de volumen de la espuma; t_1, el tiempo de vida media de una película unitaria, y el coeficiente k = 6 a 7 es determinado por el número medio de películas en una célula. Si la magnitud t_1 no depende de las dimensiones de las películas la integración de esta ecuación da

$$n = n_o \exp (- t/t_{1/e}) \qquad \text{(X-9)}$$

donde n_o es el número inicial de células en la unidad de volumen de la espuma y $t_{1/e} = t_1/k$, el tiempo en que el número de células disminuye e veces.

La variación en el tiempo del coeficiente de multiplicidad de espuma K, está relacionada con el drenaje del medio de dispersión por el sistema de canales de Gibbs - Plateau bajo la acción de la gravedad (sinéresis). A ello se opone la presión capilar en los canales de Gibbs - Plateau, de modo que puede crearse un estado de equilibrio hidrostático que corresponde a la condición $\rho g z + P_\sigma$ = constante, es decir:

$$-\rho g = \frac{dP_\sigma}{dz} = \frac{d}{dz}\left(-\sigma / r_{curv}\right) = \frac{\sigma}{(r_{curv})^2}\cdot\frac{dr_{curv}}{dz} \qquad \text{(X-10)}$$

donde r_{curv} es el radio de curvatura de los canales de Gibbs - Plateau, y z, la coordenada vertical. En el estado de equilibrio hidrostático característico para las espumas con alto coeficiente de multiplicidad, el radio de curvatura de los canales de Gibbs - Plateau, de acuerdo con la expresión (X-10), disminuye con el aumento de la altura z; debido a ello el coeficiente de multiplicidad de la espuma crece con la altura. En este caso, en una columna de espuma de altura dada H_m con determinadas dimensiones de las células, en condiciones de equilibrio, sólo puede contenerse una cantidad determinada de fase líquida a la cual corresponde cierto valor de equilibrio con un coeficiente de multiplicidad medio.

En espumas altamente dispersas con alto coeficiente de multiplicidad, el valor inicial de este coeficiente puede superar dicho valor; desde tales espumas, en los instantes iniciales no ocurre de ningún modo el escurrimiento de la fase líquida **(Fig. X-13,** curva 1), por el contrario, estas espumas muy "secas" son capaces de succionar el líquido (a modo de papel secante o de filtro).

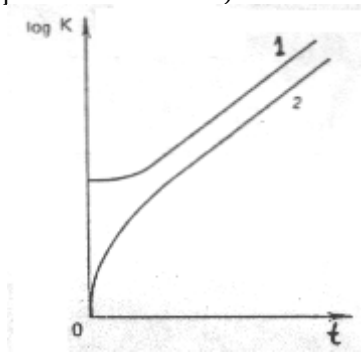


Figura X-13.-Variación del coeficiente de multiplicidad K en función del tiempo para espumas con K alto (curva 1) y bajo (curva 2).

La subsiguiente caída del grado de dispersión de la espuma llevará a la disminución de la cantidad de líquido que puede contenerse en la espuma, y a partir de ésta comienza a escurrir el medio de dispersión; consecuentemente aumenta el coeficiente de multiplicidad. En este caso, el aumento en el tiempo del coeficiente de multiplicidad de la espuma es definido enteramente por la caída de su grado de dispersión: la ruptura de las películas conduce a la disminución del número de canales por unidad de volumen de la espuma, mientras que la sección de los canales (para una altura prefijada) queda invariable. Por el contrario, en espumas con coeficiente de multiplicidad bajo, precisamente en los primeros instantes tiene lugar un escurrimiento rápido del medio de dispersión y un crecimiento del coeficiente de multiplicidad **(Fig. X-13**, curva 2), hasta alcanzar un estado próximo al de equilibrio hidrostático; en lo sucesivo, el curso de variación del coeficiente de multiplicidad resulta análogo al característico para las espumas con alto coeficiente de multiplicidad. Un método cómodo para determinar el coeficiente de multiplicidad de la espuma es la medición de su conductividad eléctrica, la cual está ligada con la concentración de la fase líquida en la espuma (magnitud inversa al coeficiente de multiplicidad) mediante la relación:

$$\kappa_V = k V_{rel} \kappa_o$$

donde el coeficiente k toma en cuenta la geometría del sistema y vale, como máximo, 0,33, V_{rel} es la fracción en volumen de las burbujas y κ_o la conductividad específica del medio de dispersión puro.

15.-Variación de la altura de la capa de espuma

La variación en el tiempo de la altura de la capa de espuma (o de la altura de la columna de espuma en el recipiente) está condicionada, en gran medida, por la alta velocidad de destrucción de las películas superiores de la espuma que entran en contacto con el medio exterior; este fenómeno puede guardar relación con la evaporación del medio de dispersión desde estas películas, de modo que la velocidad de destrucción de la columna de espuma depende sustancialmente de la humedad del aire en contacto con ésta. Durante el contacto de la capa de espuma con un hidrocarburo líquido subyacente también puede tener lugar la destrucción acelerada de la espuma en la zona de contacto, con la particularidad de que la altura de la capa de espuma queda durante cierto lapso invariable, pero en ésta se forman cavidades cerca del hidrocarburo. Una destrucción particularmente rápida de la espuma ocurre durante su contacto con líquidos polares orgánicos, lo que es un inconveniente serio si se quieren utilizar las espumas para la extinción de solventes polares inflamados.

16.-Aplicaciones de espumas

Las espumas utilizadas en diferentes campos deben tener distinta estabilidad. Así, por ejemplo, en la flotación, cuando se barbotea una gran cantidad de aire a través de las soluciones acuosas de sustancias tensioactivas que contienen partículas de mena, es indeseable la formación de abundante espuma de alta estabilidad, por cuanto esta circunstancia dificultará la ulterior extracción del mineral valioso a partir de la espuma. En este caso se hace uso de sustancias tensioactivas de primer grupo, según la clasificación de Rebínder, o sea, débiles formadores de espuma, para los cuales el tiempo de vida de burbujas individuales no supera varias decenas de segundos. Como formadores de espuma débiles se suelen utilizar alcoholes inferiores o productos de transformación de la madera (aceite de pino). La espuma que contiene partículas que se flotan (la llamada espuma trifásica) posee una estabilidad más alta que la espuma sin partículas sólidas, de modo que en la superficie del aparato de flotación se forma una capa relativamente delgada de "crema" que contiene una concentración bastante alta del mineral sometido a flotación. Al eliminar periódicamente de la superficie esta "crema" y destruir después la espuma, se obtiene el concentrado del mineral.

Espumas altamente estables, estabilizadas por sustancias tensioactivas de grupos tercero y cuarto, según la clasificación de Rebínder, se utilizan en la extinción de incendios, especialmente, de petróleo y combustibles líquidos. En este caso, como características importantes de las espumas intervienen la velocidad de esparcimiento por la superficie del producto derivado del petróleo que arde y su capacidad aislante: el tiempo de prevención de la salida de los vapores del líquido carburante. Con el fin de obtener tales espumas altamente estables se utilizan composiciones complejas que, además del formador de espuma principal, incluyen adiciones de otras sustancias tensioactivas que estabilizan la espuma de manera complementaria; en este campo tiene perspectivas considerables la aplicación de compuestos fluorados.

En muchas industrias representa una tarea importante también la destrucción ("apagado") de la espuma o la prevención de la formación de espuma. Así, por ejemplo, en la producción de diversas sustancias mediante microorganismos, a veces comienza a formarse abundante espuma que dificulta la realización del proceso; puede formarse también abundante espuma en los procesos químicos relacionados con el desprendimiento de gases o con su interacción con líquidos. La excesiva formación de espuma estorba también el trabajo de lavadoras; debido a ello, los polvos y líquidos detergentes para lavadoras contienen gran cantidad de sustancias tensioactivas no iónicas que son agentes espumígenos más débiles en comparación con los alquilsulfatos.

La espuma formada puede destruirse valiéndose de diferentes métodos: por acción de vapor recalentado y de ultrasonido, así como introduciendo los llamados extinguidores o destructores de espuma. Según Rebínder, los destructores de espuma son sustancias tensioactivas con la actividad superficial más alta que la de los formadores de espuma, que, por esta razón, desalojan el formador de espuma desde la superficie de las burbujas de espuma pero son incapaces de estabilizar la espuma por su cuenta. Pueden servir de extinguidores de espuma los alcoholes, como asimismo los compuestos organosilícicos especialmente útiles para prevenir la formación de espuma.

17.-Emulsiones y películas de emulsión

Las dispersiones de líquidos en medios de dispersión líquidos, llamadas ***emulsiones***, son similares, en muchos aspectos, a las espumas que acabamos de examinar, pero poseen también una serie de particularidades importantes. La diferencia más esencial entre las emulsiones y las espumas consiste en lo siguiente. La estabilización de las espumas con la ayuda de las sustancias tensioactivas no varía su naturaleza como sistemas dispersos liófobos. Por el contrario, las emulsiones pueden ser aproximadas a los sistemas coloidales liófilos en equilibrio termodinámico tanto como se quiera (véase el capítulo VIII), y no siempre se

logra trazar una línea divisoria nítida entre las emulsiones liófilas y liófobas. Las emulsiones críticas liófilas y los sistemas próximos a éstas fueron examinados en el capítulo VIII; este párrafo está dedicado al examen de las emulsiones liófobas (comparando sus propiedades y, ante todo, la estabilidad, con las emulsiones críticas liófilas y las microemulsiones).

Otro rasgo específico de las emulsiones es la posibilidad de formar emulsiones de dos tipos: ***la directa,*** en que el medio de dispersión es el líquido más polar (habitualmente, agua), *y* ***la inversa,*** en que el líquido más polar forma la fase dispersa. Son posibles también las llamadas ***emulsiones múltiples***, en las cuales el medio de dispersión se ve a su vez dispersado parcialmente en las gotas de fase dispersa. En determinadas condiciones se observa la ***inversión de fase en las emulsiones*** cuando una emulsión de un dado tipo, durante la introducción de cualquier reactivo o mediante un cambio de las condiciones, se transforma en emulsión de tipo inverso. El tipo de emulsión se puede determinar, por ejemplo, basándose en su conductividad eléctrica (si el medio de dispersión es acuoso la conductividad eléctrica es muchos órdenes de magnitud mayor que la de las emulsiones inversas); así como por la capacidad de mezclarse con solventes polares y no polares o de disolver colorantes polares y no polares. También se diferencian emulsiones diluidas (hasta varios tantos por ciento de fase dispersa por el volumen) y emulsiones concentradas, incluyendo las de alta concentración (más del 70 % de fase dispersa). Estas últimas por su estructura y propiedades son próximas a las espumas, razón por la cual se denominan a veces emulsiones espumoides (semejantes a las espumas).

El estudio de la estabilidad de las emulsiones descubre las leyes generales de la influencia que la estructura de las moléculas de sustancias tensioactivas ejerce en su capacidad de estabilizar los sistemas directos e inversos. Las investigaciones de las películas aisladas de los sistemas de emulsión inversos (películas hidrocarbonadas en medio acuoso, estabilizadas por capas de adsorción de sustancias tensioactivas de distinta naturaleza) dieron la posibilidad de obtener en estos sistemas modelo, en los últimos años, muchos datos interesantes acerca de la estructura y los mecanismos de funcionamiento de membranas de diferentes estructuras celulares. Un representante importantísimo de las emulsiones inversas naturales es el petróleo crudo, que es una emulsión que contiene hasta 50 a 60 % de agua fuertemente salina y estabilizada en un grado muy intenso por sustancias tensioactivas naturales y resinas; la destrucción de esta emulsión constituye la primera etapa -y bastante difícil- de refinación del petróleo.

Las emulsiones tienen una amplia aplicación en la técnica y en la tecnología química: se trata de los procesos de elaboración mecánica con empleo de líquidos emulsivos lubricantes enfriadores (emulsiones de corte de máquinas herramientas), de polimerización en emulsión, de transformación y obtención de productos alimenticios (leche, mantequilla, margarina) y de preparados farmacéuticos.

18.-Obtención de emulsiones

Por regla general, la obtención de emulsiones liófobas se realiza por el método de dispersión (emulsificación) de un líquido en otro en presencia de sustancias tensioactivas que, en este caso, llevan el nombre de emulsificadores o emulgentes (sustancias tensioactivas de los grupos tercero y cuarto, según la clasificación de Rebínder; véase el capítulo II). Por vía de condensación se forman tan sólo algunas emulsiones, principalmente diluidas, por ejemplo, las emulsiones de aceites causantes de grandes inconvenientes en las aguas de las calderas de vapor. Para la emulsificación de los líquidos se utilizan diferentes dispositivos basados en la acción de la vibración y del ultrasonido, en la acción de grandes gradientes de velocidades de dislocación (en los llamados molinos coloidales), en la colisión de los chorros de dos líquidos que salen de orificios estrechos, etc.

En algunos casos que se acercan a las condiciones de formación de sistemas coloidales liófilos, puede tener lugar también la formación espontánea de emulsiones (autoemulsificación de los líquidos). Este fenómeno es posible, por ejemplo, si en la superficie divisoria de dos fases líquidas, durante la interacción de dos sustancias, cada una de las cuales es soluble en una de las fases en contacto, se forma un compuesto fuertemente tensioactivo. La adsorción de la sustancia en formación que se desarrolla en tales condiciones esencialmente de no equilibrio, es capaz de conducir a una disminución brusca de la tensión interfasial y a la dispersión espontánea (véase el capítulo VIII). Después de consumarse la reacción química de formación de cantidades considerables de sustancia tensioactiva en la interfase, su adsorción disminuye a medida que el sistema se acerca a las condiciones de equilibrio, y la tensión interfasial puede volver a aumentar por encima del valor crítico σ_c. La emulsificación espontánea, de naturaleza parecida, que constituye la base del método eficaz de obtención de emulsiones estables, puede realizarse si se utiliza una sustancia tensioactiva soluble en ambos líquidos en contacto: tanto en la fase dispersa, como en el medio de dispersión. Si la disolución de esta sustancia tensioactiva en la sustancia de la fase dispersa se mezcla, agitándola enérgicamente, con el medio dispersante puro, tiene lugar una transferencia de la sustancia tensioactiva a través de la interfase con baja tensión superficial **(Fig. X-14)**; esto provoca una turbulencia de la superficie, dando lugar a la aparición -junto con gotas mayores de emulsión- de una gran cantidad de gotitas muy pequeñas de microemulsión que ejercen una acción estabilizadora sobre el sistema.

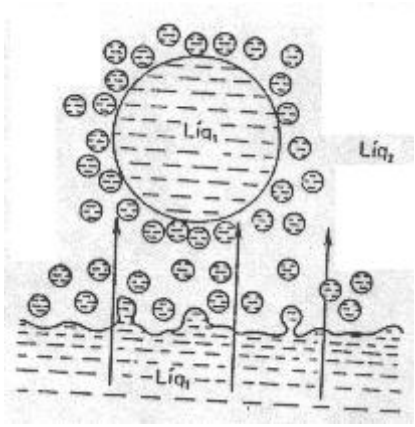


Figura X-14.-Formación y acción estabilizadora de emulsiones.

El tipo de emulsión que se produce durante la emulsificación mecánica depende en grado considerable de la relación de los volúmenes de los líquidos: el líquido que está presente en mayor cantidad comúnmente se convierte en el medio de dispersión. Si el contenido en volumen de dos líquidos es aproximadamente igual, entonces durante la dispersión suelen formarse ambas emulsiones: la directa y la inversa, y sobrevive aquella de las mismas que posee más alta estabilidad a la coalescencia de las gotas y a la subsiguiente estratificación. En este caso, la relación de la estabilidad de las emulsiones directa e inversa y, por consiguiente, también el tipo de emulsión que se forma durante el emulsionamiento son determinados por la naturaleza del estabilizador utilizado. En muchos casos el orden en que se agregan los componentes determina el tipo de emulsión que se forma.

19.-Efecto de la estructura química de los emulgentes

La capacidad del agente emulsionante de asegurar una alta estabilidad de la emulsión de uno u otro tipo es determinada por la estructura de las moléculas de sustancia tensioactiva y por la energía de su interacción con los medios polar y no polar. Uno de los primeros intentos cualitativos de explicar este carácter selectivo fue la "teoría de la cuña orientada", de acuerdo con la cual las emulsiones directas de aceite en agua se forman al introducir en el sistema moléculas de sustancia tensioactiva con el grupo polar fuertemente hidratado (voluminoso) y con la parte hidrófoba moderadamente desarrollada (por ejemplo, oleato de sodio). De acuerdo con estas ideas, las emulsiones inversas se estabilizan por moléculas de sustancia tensioactiva con el grupo polar débilmente hidratado ("pequeño") y con la parte hidrocarbonada fuertemente desarrollada y que contiene, de modo preferente, dos o tres cadenas hidrocarbonadas, como en el caso de los jabones de los metales polivalentes (por ejemplo, oleato de calcio). Este papel que las relaciones de las dimensiones geométricas del grupo polar y de la parte hidrocarbonada de las moléculas de sustancia tensioactiva desempeñan en la capacidad para la estabilización de las emulsiones de uno u otro tipo es indiscutible; al mismo tiempo queda claro que semejante esquema "geométrico" reviste carácter sumamente simplificado **(Figura X-15)**.

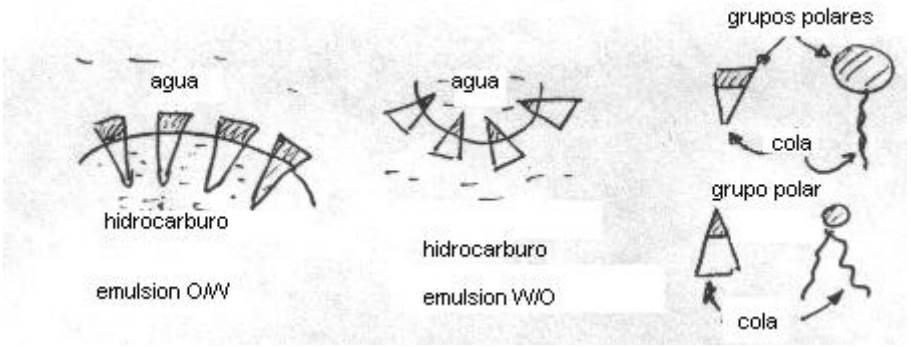


Figura X-15.-Explicación de la teoría de la cuña orientada.

20.-Regla de Bancroft

El papel perteneciente a la energética de la interacción de las moléculas de sustancia tensioactiva con los líquidos encuentra su reflejo en la llamada ***regla de Bankroft***. De acuerdo con esta regla, durante la emulsificación se convierte en medio de dispersión aquel líquido en el cual son más solubles las moléculas de sustancia tensioactiva: las sustancias tensioactivas solubles en agua son estabilizadores de las emulsiones

directas, y las poco solubles, de las emulsiones inversas.

21.-El equilibrio hidrófilo - lipófilo (HLB)

Entre los diferentes esquemas de descripción cuantitativa de la capacidad que tienen las sustancias tensioactivas para estabilizar las emulsiones de tipos directo e inverso la mayor difusión la obtuvo la característica semiempírica del equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB, siglas de su denominación inglesa "*hydrophile-lipophile balance*") de las moléculas de sustancias tensioactivas.

Nos encontramos con una serie de intentos de caracterizar por medio de un número único de HLB la relación de los desarrollos de las partes polar y no polar de las moléculas de sustancias tensioactivas y vincular con la ayuda de esta magnitud las propiedades de las moléculas de sustancias tensioactivas con las particularidades de las emulsiones que éstas estabilizan. Se utilizaron, por ejemplo, parámetros tales como el número de grupos oxietilénicos en las moléculas de sustancias tensioactivas no iónicas, el calor de hidratación de los grupos polares, las características cromatográficas de las moléculas de sustancias tensioactivas, etc. Los valores del equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) para las moléculas de sustancias tensioactivas pueden determinarse, en particular, sumando algebraicamente los llamados números de grupo N_{gr} empíricos de todos los grupos que componen la molécula, con la ***fórmula de Davies y Rideal:***

$$HLB_{DR} = \sum N_{gr} + 7 \qquad \text{(X-11)}$$

Los valores de los números de grupo para algunos radicales se muestran en la **Tabla X-1**. En la **Tabla X-2** se dan ejemplos de los valores de HLB de algunas sustancias tensioactivas, calculados de esta forma.

Tabla X-1
Valor del número de grupo para algunos radicales

Grupo	Número de grupo	Grupo	Número de grupo
$-OSO_3Na$	38,7	-OH	1,9
-COOK	21,1	-O-	1,3
-COONa	19,1	$-(C_2H_4-O)-$	0,33
≡N	9,4	$-(C_3H_6-O)-$	-0,15
-COOH	2,1	=CH- $-CH_2-$ $-CH_3$	-0,475
$-SO_3Na$	20,8	$-C_6H_5$	-1,66
$-NH_3^+Cl^-$	20,9	$-N^+(CH_2CH_2OH)_2HCl^-$	21,9
$-N^+(CH_3)_2\rightarrow OCl^-$	21,0	$-N^+H_2\rightarrow OCl^-$	21,9
$-N^+(CH_3)_3Cl^-$	22,0	$-N^+(CH_2CH_2OH)_2\rightarrow OCl^-$	23,8
$-N^+(CH_2CH_2OH)_3Cl^-$	24,9	$-N^+(CH_6CH_5)(CH_3)_2Cl^-$	24,4
$>N^+(CH_3)_2\ Cl^-$	22,5		

Tabla X-2
Valores de HLB de surfactantes calculados con los números de grupo

Surfactante	HLB
Dodecilsulfato de sodio	40
Oleato de potasio	20
Oleato de sodio	18
$C_{18}H_{37}N(C_2H_4OH)(C_2H_4OC_2H_4OH)$	10
Butanol	7,0
Monoestearato de glicerol	3,8
Acido oleico	1,0

Los valores grandes de HLB corresponden a sustancias tensioactivas hidrófilas: estabilizadores de las emulsiones directas; los valores máximos corresponden a las sustancias tensioactivas formadoras de micelas. Por el contrario, los valores pequeños de HLB son característicos para las sustancias tensioactivas oleófilas: estabilizadores de emulsiones inversas.

De acuerdo con los datos de las **Tablas X-1 y X-2**, una amplia variación de los valores de HLB

puede alcanzarse, en particular, para los "pluronics" mencionados en el capítulo II, o sea, sustancias tensioactivas no iónicas que son copolímeros en bloque del óxido de etileno (número de grupo 0,33) y del óxido de propileno (número de grupo -0,15). Cabe señalar que el número de HLB refleja, en primer término, la relación (diferencia) entre la hidrofobia de la cadena hidrocarbonada y la hidrofilia del grupo polar de las moléculas de sustancia tensioactiva; para que éstas manifiesten las propiedades estabilizadoras se requiere, por regla general, que estas dos partes resulten expresadas con bastante nitidez.

22.-Relación hidrófila-oleófila

Es más rigurosa desde el punto de vista cualitativo pero, al mismo tiempo, más compleja para la determinación experimental, la relación hidrófilo-oleófila (RHO) propuesta por Krugliakov como característica de la capacidad emulsificante de las sustancias tensioactivas. Esta magnitud es igual a la relación de los trabajos de adsorción a partir de la fase hidrocarbonada W_{aceite} y acuosa W_{agua} que (de acuerdo con lo analizado antes en el capítulo II) son iguales a la variación de los potenciales químicos normales durante la transición de las moléculas de sustancia tensioactiva desde el volumen de la fase correspondiente hacia la capa superficial

$$W = -\Delta\mu_o^{(s)} = \mu_o^{(s)} - \mu_o$$

$$RHO = \frac{W_{aceite}}{W_{agua}} = \frac{-\Delta\mu^{(s)}_{o(aceite)}}{-\Delta\mu^{(s)}_{o(agua)}} \qquad \text{(X-12)}$$

La relación hidrófilo-oleófila (RHO) puede también expresarse por medio de una de estas magnitudes y el coeficiente de distribución de las moléculas de sustancia tensioactiva entre las fases acuosa e hidrocarbonada. Esto corresponde a la regla de Bankroft mencionada antes.

Los siguientes razonamientos cualitativos pueden servir de ilustración de las causas que rigen la dependencia entre la capacidad de las sustancias tensioactivas para la estabilización de las emulsiones de tipo directo o inverso y la magnitud de su equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB). Dividamos convencionalmente la superficie de ruptura entre las fases y, respectivamente, la tensión interfasial σ de las gotas de emulsión en dos partes ($\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$): la primera, σ_1, relacionada con la zona de contacto de los grupos polares con el agua, y la segunda, σ_2, correspondiente a la zona de contacto de las cadenas hidrocarbonadas de las moléculas de sustancias tensioactivas con la fase de aceite. Estas dos magnitudes, convencionalmente, pueden identificarse con dos superficies divisorias las cuales, en la gota de emulsión, tienen, respectivamente, los radios de curvatura r_1 y r_2, con la particularidad de que la superficie exterior posee mayor área. En el caso de emulsión estabilizada por moléculas de sustancia tensioactiva con altos valores del equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) es la superficie de contacto de los grupos polares con el agua la que resulta exterior ($r_1 > r_2$; **Fig. X-15, a**); precisamente esta superficie obtiene el máximo desarrollo, poseyendo densidad más baja de energía libre $\sigma_1 < \sigma_2$, es decir, se forma emulsión directa. De modo análogo, para las emulsiones inversas estabilizadas por moléculas de sustancias tensioactivas con bajo equilibrio hidrófilo-lipófilo, resulta que $\sigma_2 < \sigma_1$, $r_2 > r_1$, y el desarrollo mayor lo obtiene la superficie energéticamente baja, la de contacto de las cadenas hidrocarbonadas con la fase de aceite (véase la **Fig. X-16, b**).

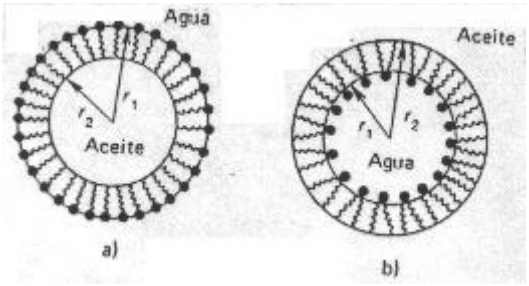


Figura X-16.-Estabilización de emulsiones directas (a) e inversas (b) por surfactantes.

23.-Estabilización con polvos

La tendencia de la fase más afín a la sustancia estabilizadora a transformarse en medio de dispersión se manifiesta en forma evidente en las emulsiones estabilizadas con polvos de dispersión fina. Esta estabilización es posible cuando la humectación selectiva del polvo está limitada, es decir, para un ángulo interfacial θ finito, siendo éste mayor que 0, pero menor que 180º. En este caso, los polvos poseen la capacidad de estabilizar aquella fase cuya humectación selectiva de las partículas es peor, en tanto que la fase más afín resulta intervenir como medio de dispersión. Las causas de este fenómeno llegan a ser claras si se analiza la

Fig. X-17.

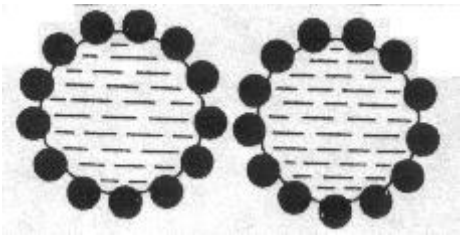


Figura X-17.-Estabilización de emulsiones por polvos.

En el caso de gotas de agua cubiertas de polvo hidrófobo, por ejemplo, de carbón, en la fase de aceite, el agua es desalojada de las capas intercaladas entre las partículas debido al carácter hidrófobo del carbón, y al chocar las gotas de agua no pueden entrar en contacto directo. Por el contrario, un polvo hidrófilo (por ejemplo, la tiza) protege con una especie de "coraza" la fase de aceite, y no permite que las gotas de aceite entren en contacto en un medio de dispersión acuoso. La medida de la afinidad del polvo con respecto a la fase exterior puede tomarse como el ángulo interfasial en condiciones de humectación selectiva o la relación de los calores de humectación de la fase sólida dada por dos líquidos (véase el capítulo III), por lo que estas magnitudes representan una analogía al HLB de las sustancias tensioactivas.

24.-Barrera mecánico estructural

La estabilización de las emulsiones por los polvos puede considerarse como un ejemplo elemental y muy evidente de barrera mecánico-estructural como factor sustancial de estabilización de las dispersiones (véase el capítulo IX).

Una naturaleza similar la tiene la estabilización de la superficie de gotas relativamente grandes de emulsión por medio de microemulsiones que, como se ha señalado antes, pueden formarse durante la transferencia de las moléculas de sustancias tensioactivas a través de la interfase con bajo valor de la tensión interfasial σ **(Fig. X-14)**. También las capas de adsorción de las sustancias tensioactivas, preferentemente de las macromoleculares, son capaces de crear una barrera mecánico-estructural estable en el límite de las fases de las emulsiones. Para las emulsiones directas intervienen como emulsionantes eficaces muchas sustancias macromoleculares naturales, por ejemplo, la gelatina, las proteínas, los polisacáridos y sus derivados. La capa estructurada geliforme que estas sustancias forman en la superficie de las gotas es capaz de prevenir, prácticamente por completo, la coalescencia de las gotas de emulsión. Como ilustración espectacular puede servir el conocido experimento propuesto por Rehínder y Wenstrem: si sobre la superficie de una capa de mercurio se vierte una capa de 0,5 a 1 mm de espesor de una solución de estabilizador capaz de formar una capa de adsorción estable (por ejemplo, de saponina), se logra "cortar" el mercurio con una varilla de vidrio, y este corte, a pesar de las tensiones hidrostáticas compresoras que en él existen, es capaz de mantenerse durante un lapso relativamente prolongado.

La utilización de las sustancias que, mediante la formación de una barrera mecánico-estructural, manifiestan una capacidad de estabilización extremadamente fuerte incluso de emulsiones concentradas, permite obtener muchas emulsiones prácticas empleadas, por ejemplo, en los procesos de polimerización en emulsión, como líquidos lubricantes enfriadores. Estas sustancias, especialmente de origen natural, encuentran amplia aplicación en la industria alimentaria, en el arte culinario, en la farmacia (estas sustancias tensioactivas se forman, por ejemplo, cuando las dextrinas y sus derivados que aparecen durante la descomposición térmica y la oxidación parcial del almidón reaccionan con aceites).

25.-Destrucción de emulsiones

Los procesos de destrucción o ruptura de emulsiones son cercanos por su naturaleza y los mecanismos de desarrollo a los procesos de destrucción de las espumas. En las emulsiones diluidas tiene lugar la ***sedimentación*** de las gotas: hacia arriba, para fase dispersa de menor densidad (formación de nata, o "cremación" (formación de crema) característica para la mayor parte de las emulsiones directas) o hacia abajo en el caso contrario.

Para disminuir la velocidad de sedimentación es necesaria una dispersión lo mayor posible de las gotas, lo que se efectúa en aparatos de diferentes diseños llamados homogeneizadores; este proceso se utiliza para retardar la separación de la grasa de la leche. Debido a los valores relativamente bajos de la energía interfasial σ en las emulsiones, así como por la pequeña diferencia en las densidades de las fases, las emulsiones, por regla general, son mucho más estables que las espumas en lo que se refiere a la sedimentación.

Al proceso de sedimentación puede sobreponerse la agregación de las gotitas de emulsión, fenómeno

que se denomina ***floculación;*** la floculación conduce al aumento del tamaño efectivo de los agregados que se sedimentan y, debido a ello, al crecimiento de la velocidad de su sedimentación. En los sistemas acuosos en los cuales el factor electrostático de estabilización juega un papel importante, las leyes generales de la floculación son próximas a las de la coagulación de los hidrosoles consideradas más adelante, y son descriptas por la teoría DLVO. La floculación en emulsiones diluidas altamente dispersas puede tener carácter reversible.

La floculación es especialmente característica para las emulsiones inversas, en las cuales las fuerzas de repulsión electrostática lejana son normalmente pequeñas debido a los pequeños valores de la carga de las gotas. Sin embargo, también para gotas cargadas en una emulsión inversa, si su concentración es suficiente, la repulsión electrostática puede no garantizar la estabilidad a la floculación; este fenómeno está relacionado con que, debido al bajo contenido de electrólitos en el sistema y el bajo valor de la constante dieléctrica del medio, el espesor de la atmósfera iónica puede ser muy grande (micrones y decenas de micrones), lo que es conmensurable con la distancia entre las gotas. Cabe recordar que la posición de la barrera energética de interacción de las partículas determinada por el equilibrio de las fuerzas de atracción molecular y de repulsión electrostática (véase el capítulo IX) corresponde al espesor del huelgo cercano al doble del espesor de la atmósfera iónica; ésta es la razón de que las gotas en las emulsiones inversas suficientemente concentradas parece como si desde el principio mismo estuvieran dispuestas a distancias correspondientes a la superación de la barrera energética. Es posible la estabilidad de las emulsiones inversas a la floculación con la existencia de una barrera mecánico-estructural que asegure un valor suficientemente pequeño de la energía de interacción de las gotas; en este caso, la repulsión electrostática puede contribuir a la disminución de las fuerzas de atracción de las partículas. El problema de estabilización de las emulsiones inversas contra la floculación de las gotas ha adquirido en los últimos tiempos gran importancia en relación con los intentos de utilizar tales sistemas en forma de emulsiones acuosas combustibles que contienen basta un 30 % de agua. La introducción de agua emulsificada en la gasolina y en otros combustibles, además de su utilización más eficaz, asegura también el aumento de su índice de octano y el mejoramiento de la composición de los gases de escape durante el trabajo del motor de combustión interna.

Los procesos de ***coalescencia*** son más característicos para las emulsiones concentradas, en las cuales éstos determinan, principalmente, el tiempo de existencia de las emulsiones hasta la estratificación de las fases. En emulsiones altamente dispersas (diluidas y concentradas) puede transcurrir, a velocidad considerable, el aumento del tamaño medio de las gotas como consecuencia del desarrollo de los procesos de ***destilación isotérmica.*** Siendo igual el grado de dispersión, la destilación isotérmica de las gotas de emulsión se desarrolla mucho más lentamente que la de las burbujas de espuma, debido a los valores pequeños de la energía interfasial y, por consiguiente, la pequeña diferencia de los potenciales químicos de la sustancia en las gotas de distinto tamaño, así como, con frecuencia, debido también a la menor solubilidad mutua de los líquidos en comparación con la solubilidad de los gases en el líquido.

Se presta gran atención a la elaboración de los métodos de destrucción de las emulsiones (desemulsionamiento). Una tarea de particular importancia y de gran envergadura es la destrucción eficaz y económica de las emulsiones de petróleo, en las cuales el contenido de agua fuertemente salina puede ser del 50 al 60 %. La presencia en el petróleo de sustancias tensioactivas macromoleculares solubles en aceites, como asfaltenos, porfirinas, etc., provoca la formación en la superficie de las gotas de agua de una capa de adsorción muy desarrollada: una barrera mecánico-estructural, que asegura una alta estabilidad de la emulsión de petróleo. Al mismo tiempo, es intolerable la penetración del agua emulsificada en los aparatos de transporte y de refinación del petróleo, por cuanto las sales y el sulfuro de hidrógeno que ésta contiene provocan una rápida corrosión de los aparatos. Para destruir estas y otras emulsiones se utilizan los más diversos métodos: la introducción de agentes desemulsionantes tensioactivos capaces de desalojar el estabilizador de la superficie de las gotas, la combinación química del estabilizador, el cambio del pH y de la composición electrolítica del medio para las emulsiones directas, la acción sobre las emulsiones de los campos eléctricos, de calor y de ultrasonido.

26.-Membranas celulares

En los últimos años se convirtieron en objetivo importante de investigaciones las películas de emulsión aisladas, en particular, las de emulsiones inversas. Las películas de hidrocarburos en medio acuoso estabilizadas con sustancias tensioactivas representan el modelo elemental y al mismo tiempo de naturaleza más cercana de las membranas biológicas formadas por la mezcla de sustancias tensioactivas naturales solubles en agua y en aceites: proteínas y lípidos. En la **Fig. X-18** se ilustra uno de los esquemas más difundidos de estructura de biomembranas.

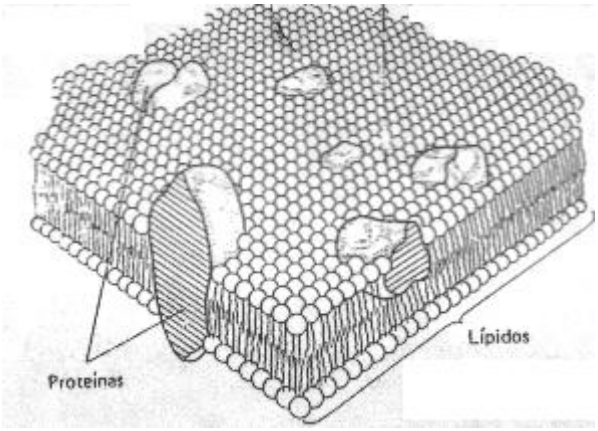


Figura X-18.- Representación de la estructura de una biomembrana.

Resultados interesantes se han obtenido en el estudio del transporte iónico a través de tales membranas y de la conductividad eléctrica de las películas elementales de emulsiones inversas estabilizadas con sustancias tensioactivas naturales y sintéticas de distinta naturaleza. En particular. se ha esclarecido que la conductividad eléctrica de estas membranas se eleva bruscamente al añadir algunas sustancias tensioactivas y biológicamente activas. Por ejemplo, la introducción en el medio acuoso exterior de una membrana lipídica de cantidades ínfimas del antibiótico valinomicina conduce al aumento de la conductividad eléctrica de la membrana en cinco órdenes de magnitud; al mismo tiempo, la membrana llega a ser permeable para los iones potasio e hidrógeno, pero no deja pasar a través de ella los iones sodio. Una disminución brusca de la resistencia eléctrica de las membranas artificiales puede observarse también al introducir en su composición proteínas, así como enzimas, añadiendo al sistema el substrato correspondiente. El estudio de las propiedades de estas membranas permite simular una serie de importantes procesos biológicos, por ejemplo, el paso del impulso nervioso, la formación de una célula fotosensible, etc.

Un nuevo paso en la simulación de las membranas celulares fue dado después del descubrimiento y la elaboración de los métodos de obtención de ***liposomas y vesículas****:* partículas coloidales *sui géneris* que son membranas cerradas de capas dobles o múltiples y que separan los volúmenes interior y exterior de la fase líquida. Los liposomas y las vesículas pertenecen a aquellos sistemas químico-coloidales que acaparan la atención de los investigadores de una serie de campos de la ciencia, en primer lugar, de la biología, bioquímica, medicina y farmacología. Estos sistemas permiten reproducir una serie de procesos de intercambio de las células con el medio exterior; los mismos pueden asegurar el transporte dirigido de las sustancias medicamentosas encerradas en los liposomas hacia el órgano afectado por la enfermedad, intensificando la acción selectiva de los preparados farmacológicos.

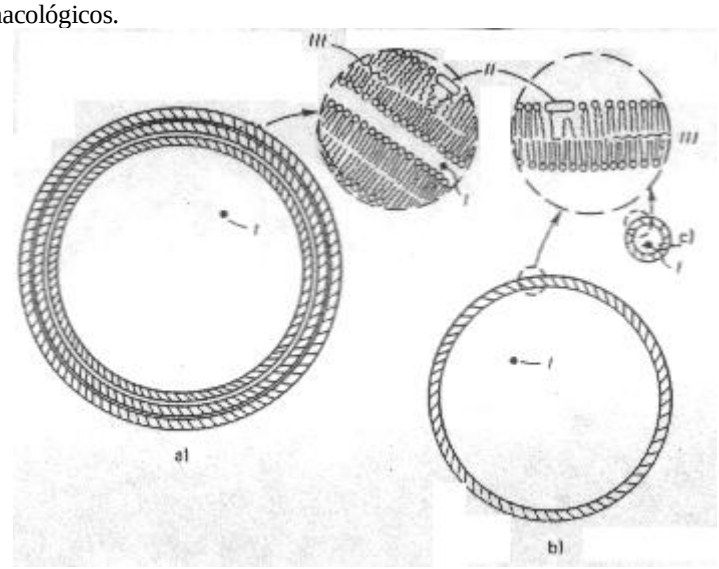


Figura X-19.-Representación esquemática de la estructura de los liposomas y de inclusión en éstos de moléculas: I: polares (iones), II: anfifílicas, III no polares. a: liposoma multilamelar, b: macrovesícula, d: fragmento de envoltura del liposoma multilamelar, e: fragmento de una membrana de vesícula.

Los liposomas y las vesículas pueden obtenerse mediante diferentes procedimientos, a saber: por tratamiento con ultrasonido de una suspensión de lípido, por el método de sustitución del solvente, por

eliminación mediante diálisis de las sustancias tensioactivas a partir de micelas mixtas que solubilizan el lípido, y hasta recurriendo a un procedimiento tan simple como el sacudimiento de la fase acuosa en un matraz cuyas paredes están cubiertas de lípido.

Dependiendo de las condiciones de obtención, los liposomas tienen diferentes dimensiones y estructura. De ordinario, los liposomas se subdividen en ***multilameares*** **(Fig. X-19a**) cuyas membranas constan de varias capas dobles de lípido, y en ***monolamelares*** **(Fig. X-19 a y c)**, con membrana de una capa doble de lípido. Los liposomas multilamelares, habitualmente, tienen un diámetro de varios micrómetros. Los liposomas monolamelares se clasifican en ***microvesículas*** (siendo el diámetro de las partículas de 25 a 100 nm) y en ***macrovesiculas*** (con el diámetro de 0,2 a 2μm).

La formación de los liposomas a partir de una solución acuosa de composición compleja puede acompañarse de la inclusión en éstos de componentes de la disolución. Las sustancias tensoinactivas solubles en agua (electrólitos inorgánicos) se incluyen de forma pasiva en el volumen interior de los liposomas y en el espacio entre las capas de los liposomas multilamelares (en las posiciones I en la **Fig. X-19 a y b)**. El grado de su captura es determinado por el volumen del medio de dispersión (solución acuosa) inmovilizado por los liposomas. Las moléculas anfifílicas, incluyendo también las proteínas, además de insertarse en el volumen interior, son capaces de introducirse en las bicapas (posición II en la **Fig. X-19e**; compárese con la **Fig. X-18**); debido a esta circunstancia puede tener lugar su concentración en los liposomas.

La capacidad de los liposomas de retener en su seno la sustancia insertada durante el transporte en el interior de un organismo depende de la permeabilidad de sus membranas con respecto a la sustancia que se transporta, así como de la capacidad de las membranas de conservarse durante la acción de diferentes sustancias en el organismo (por ejemplo, de los ácidos cólicos y de sus derivados en el tubo digestivo). Así, por ejemplo, las membranas de los liposomas son relativamente bien permeables para el agua (cada minuto puede transportarse una parte considerable del volumen del liposoma); ésta es la razón de que durante el cambio de la composición electrolítica del medio exterior es posible el desarrollo de los fenómenos osmóticos hasta el "shock osmótico", o sea, la ruptura de la membrana cuando el liposoma absorbe un exceso de agua.

La permeabilidad de las membranas depende del estado de fase del lípido en la bicapa: las membranas formadas por lípidos fácilmente fusibles, que contienen en las cadenas hidrocarbonadas dobles enlaces, tienen una permeabilidad más alta. Esta circunstancia es aprovechada por los microorganismos para mantener en un nivel constante la permeabilidad de las membranas, que determina su actividad vital cuando varía la temperatura del medio: el microorganismo reacciona a la disminución de la temperatura aumentando el contenido de lípidos no saturados en la membrana, y si la temperatura se eleva comienza a producir, preferentemente, lípidos saturados.

Uno de los problemas más importantes en la investigación de los liposomas, relacionado con una serie de cuestiones cardinales de la biología teórica, es el estudio de la interacción de los liposomas con las células: su adhesión a la superficie de las células, la interacción de los membranas celulares y de las de los liposomas, los mecanismos de transporte de la sustancia desde los liposomas hacia las células y las estructuras celulares. Por cuanto los propios liposomas se consideran como modelos de células, tales investigaciones no solamente pueden señalar el camino para regular la interacción de los liposomas con los diversos tipos de células de los distintos órganos, sino que abren también la posibilidad de estudiar las leyes generales de las acciones intercelulares la alteración de cuya regulación conduce, en particular, al crecimiento incontrolable de los neoplasmas tisulares.

27.-Suspensiones y soles

Los sistemas dispersos con la fase dispersa sólida y el medio de dispersión líquido se denominan ***soles***, si la sustancia de la fase dispersa tiene un grado de dispersión coloidal, *y* ***suspensiones***, en el caso de dispersión más gruesa y de sedimentación inestable. Las suspensiones muy concentradas llevan el nombre de ***pastas***. Estos sistemas constituyen el objetivo principal con cuyo estudio está relacionado el desarrollo de la química coloidal clásica. Incluso actualmente el estudio de estos sistemas mantiene su actualidad. Lo expuesto se refiere, particularmente, a las suspensiones: objeto de los procesos de producción tanto en la tecnología química (en la producción de abonos, catalizadores, colorantes, etc.), como en otras muchas ramas industriales (en la producción de materiales de construcción, de herramientas de carburos y con punta de diamante, en la industria cerámica, en la industria alimentaria, etc.). En muchas ocasiones, la obtención de materiales con las propiedades necesarias incluye como procesos tecnológicos la formación (por vía de dispersión o de condensación) de partículas de una fase dispersa y su coagulación en un medio de dispersión líquido. Por otra parte, la coagulación y la precipitación de las suspensiones representa una de las etapas de los procesos de depuración del agua; esto se refiere no sólo a las suspensiones nocivas: desperdicios de la vida cotidiana o los residuos de diferentes procesos tecnológicos, sino también los soles especialmente obtenidos de hidróxidos de metales que se introducen en el agua para captar las impurezas de sustancias tensioactivas y de iones de metales pesados. Los métodos de gobierno de estos procesos se basan en la aplicación a sistemas concretos de las leyes generales

de formación y destrucción de los sistemas dispersos en combinación con el estudio de sus propiedades específicas, en particular, de la capacidad para formar estructuras dispersas espaciales con propiedades mecánicas características (véase el capítulo XI). Estos fenómenos químico-coloidales constituyen la base de muchos procesos geológieos; a éstos pertenece, por ejemplo, la formación de la capa edáfica que sirvió de fundamento para el desarrollo de la vida en la superficie de la Tierra.

28.-Estabilidad de soles y suspensiones

La naturaleza de la estabilidad de agregación de los sistemas dispersos con partículas de fase dispersa sólida y medio de dispersión líquido es determinada - a la par del carácter de estas fases - también por el grado de dispersión y la concentración de las partículas, La estabilidad de los hidrosoles para una pequeña concentración de los electrólitos en el sistema está relacionada, habitualmente, con la manifestación de la componente electrostática de la presión de acuñamiento (véase el capítulo IX) debida al solapado de las partes difusas de las dobles capas eléctricas. La aplicación del análisis de la relación entre la repulsión electrostática y la atracción molecular a la descripción cuantitativa de la estabilidad de los soles hidrófobos y de la influencia de los electrólitos sobre su estabilidad (efectuado en el capítulo IX), se llevará a cabo en un párrafo posterior.

Al mismo tiempo, como se ha señalado en el capítulo IX, la estabilidad de agregación de los soles puede tener también naturaleza termodinámica. El sistema disperso -el sol- manifiesta estabilidad termodinámica si la profundidad del mínimo de potencial característica para las partículas del sistema disperso dado, condicionado por las propiedades de la interfase, resulta menor que la ganancia de energía libre del sistema por la incorporación de las partículas al movimiento térmico (véanse las expresiones del cap. IX):

$$u_k < \frac{\beta^* k_B T}{0{,}5Z} = (10 \text{ a } 15) k_B T$$

$$\beta^* k_B T \geq \frac{Z A^* r}{24 h_o}$$

29.-Comprobación experimental de la estabilidad termodinámica a la coagulación.

E.A. Amélina y col. realizaron mediciones directas en diferentes medios líquidos de las fuerzas de adhesión F_1 de partículas individuales con superficie parafinoidea (bolitas de vidrio metiladas, con la superficie fundida y con un radio $r_1 \approx 10^{-3}$ m) y determinaron la profundidad del mínimo de potencial primario, comparando los resultados obtenidos con los datos acerca de la estabilidad (por mediciones ópticas de la turbidez τ) de las dispersiones correspondientes: soles del "aerosil" metilado con dimensiones de las partículas $r_2 \approx 10^{-8}$ m. El "Aerosil" es SiO_z amorfo, altamente disperso con una superficie específica de 175 a 380 m^2/g.

En el capítulo IX se ha demostrado de qué modo, partiendo de mediciones de las fuerzas de adhesión de partículas grandes (de radio r_1), es posible evaluar la energía de interacción $u_k = F_1 h_o r_z / r_1$ en el mínimo de potencial primario, es decir, cuando $h_o \approx b \approx$ varios ångström, para las partículas de radio pequeño r_2, así como la magnitud de la energía libre específica (por 1 m^2 de superficies plano-paralelas) de interacción $U(h_o)$.

Algunos resultados de las evaluaciones de u_k para las partículas de radio $r_2 \approx 10^{-8}$ m se muestran en la **Tabla X-3**.

Dependiendo de la naturaleza del medio de dispersión, la profundidad del mínimo de potencial primario varía en un intervalo muy amplio de valores: desde unos $100 k_B T$ para un sistema inestable típicamente liófobo (partículas metiladas en agua y en etilenglicol) hasta fracciones de $k_B T$ (partículas metiladas en alcohol propílico y en el heptano), lo que corresponde a sistemas seudoliófilos termodinámicamente estables. De acuerdo con la condición de estabilidad termodinámica a la coagulación de los sistemas dispersos, formulada en el capítulo IX (relación IX-21), la transición desde la coagulación hacia la peptización para los soles que contienen partículas con radio $r_2 \approx 10^{-8}$ m (para una concentración moderada) tiene lugar para valores de $-U(h_o) \leq U_c \approx 2\beta^* k_B T / Z\pi r h_o$, que son varias unidades (hasta 10) de mJ/m^2.

En la **Fig. X-20** se comparan los valores de $-U(h_o)$ obtenidos experimentalmente con las partículas individuales y los resultados de la medición de la turbidez τ de los soles del "aerosil" metilado en soluciones acuosas de sustancias tensioactivas aniónicas: sulfonatos de sodio $C_{10\text{-}16}$ (recuérdese que los valores de -U no dependen de las dimensiones de las partículas y para un h_o prefijado sólo son determinados por sus propiedades superficiales). Se advierte que el aumento de la turbidez correspondiente a una notable coagulación del sol se observa en la región de los valores de $-U(h_o) \geq 10$ mJ/m^2. La disminución de la energía de interacción de estas partículas no polares en el medio acuoso bajo la influencia de sustancias tensioactivas es condicionada por la reducción de la tensión interfasial en el límite de separación partícula-medio, como demuestra, por ejemplo, el cálculo de $\Delta\sigma$ por mediciones de la adsorción de las sustancias tensioactivas. De este modo obtiene fundamento

experimental el criterio -analizado antes- de estabilidad termodinámica del sistema a la coagulación.

Tabla X-3

Comparación de la energía libre específica de interacción $-U(h_0)$ de superficies metiladas, de la energía de interacción de partículas coloidales u_k en el mínimo de potencial primario y de la estabilidad de soles de "aerosil" metilado a la coagulación.

Medio	$-U(h_o)$ experimental (mJ/m^2)	u_k a 300 K, $r_2 \approx 10$ nm $h_o \approx 0{,}2$ nm (k_BT)	
Agua	80	120	coagulación
Etilénglicol	32	45	
Solución acuosa de alquil-sulfonato de sodio 0,05 % w/w	10	15	coagulación ↔ peptización
Solución acuosa de propanol 35 % w/w	6	9	
Propanol	0,2	0,3	estabilidad
n-heptano	≤ 0,02	≤ 0,03	

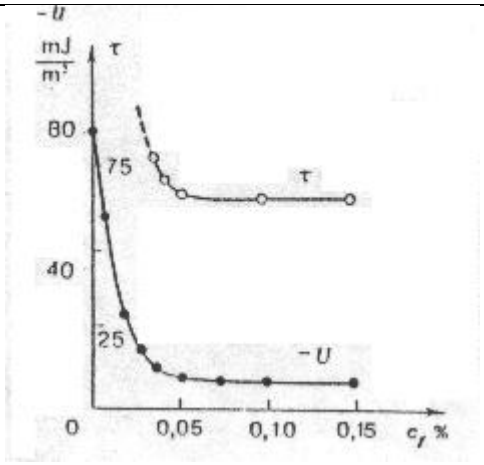


Figura X-20.-Variación de la energía libre específica de interacción (-U) de dos partículas individuales de vidrio metilado y de la turbidez (τ) de dispersiones de aerosil metilado en función de la concentración de la solución acuosa de surfactantes.

30.-Estabilización de soles y suspensiones.

La protección de máxima eficiencia de un sistema, sobre todo de un sistema concentrado, contra el desarrollo de los procesos de coagulación, incluyendo los casos de introducción de electrólitos, se asegura mediante la aplicación de sustancias tensioactivas: tanto sustancias tensioactivas con bajo peso molecular que forman micelas (surfactantes) como de los llamados "coloides protectores" que son macromoleculares. La adsorción de estos estabilizadores altamente eficaces da lugar a la creación en la superficie de las partículas de una barrera mecánica estructural que previene, por completo, la coagulación de las partículas y la aparición entre éstas de un contacto directo cuyo desarrollo puede provocar el cambio irreversible de las propiedades de los sistemas. Al igual que en el caso de las emulsiones, el papel perteneciente a la barrera mecánico-estructural es particularmente grande en la estabilización de los sistemas "inversos", o sea, de las suspensiones y de los soles de sustancias polares en medios no polares en los cuales, por regla general, la repulsión electrostática no es importante. La prevención total de la adhesión de las partículas debido a la formación de una capa protectora de sustancias tensioactivas puede tener lugar no solamente en soles diluidos, sino también en pastas concentradas; en este último caso, la sustancia tensioactiva sirve ***de agente plastificante*** que asegura la fácil movilidad del sistema (véase el siguiente capítulo). La elección de sustancias tensioactivas para la estabilización de las suspensiones y los soles de diferentes clases es parecida a la elección de dichas sustancias con el fin de estabilizar emulsiones directas e inversas; se debe tratar de sustancias tensioactivas pertenecientes a los grupos

tercero y cuarto según la clasificación de Rebínder (véase el capítulo II), con altos valores del equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) para la estabilización de las suspensiones y los soles en medios polares, y con valores bajos del HLB (sustancias tensioactivas solubles en aceites) en medios no polares.

31.-El proceso de coagulación

La coagulación de los soles diluidos, si su estabilización no es lo suficientemente eficaz (o si se introducen electrólitos en un sistema estabilizado tan sólo por el factor electrostático de estabilidad), conduce habitualmente, cuando se trata de partículas isométricas, a la aparición de agregados individuales. Como resultado, el sistema pierde su estabilidad de sedimentación y se forma un precipitado más o menos ***friable*** (= que se puede desmenuzar). Por el contrario, en sistemas con partículas marcadamente anisométricas y en sistemas concentrados, la coagulación puede provocar la formación de una malla espacial de partículas de la fase dispersa sin que se pierda la estabilidad de sedimentación, el sistema pasa del estado disperso libre, sol, al disperso ligado, ***gel*** (véase el capítulo siguiente).

La introducción de sustancias tensioactivas puede llevar no sólo al aumento, sino también a la disminución de la estabilidad del sistema a la coagulación. Este hecho es especialmente característico para algunas sustancias tensioactivas macromoleculares llamadas ***floculantes*** que se utilizan para aumentar la velocidad de sedimentación de las suspensiones y los soles de distinta naturaleza, fijar los suelos, dirigir la formación de estructuras de los suelos, etc. Los floculantes, al igual que los agentes de flotación examinados en el capítulo II, normalmente se someten a quimisorción con sus grupos polares en la superficie de las partículas en el medio acuoso, hidrofobizando estas partículas y, con ello, disminuyendo la estabilidad del sistema. Las moléculas de los floculantes macromoleculares pueden, además, fijarse simultáneamente, en dos partículas formando puentes entre las mismas.

En las suspensiones, los procesos de coagulación pueden manifestarse tanto en el curso de la sedimentación de la fase dispersa, como en el precipitado formado. La coagulación durante el proceso de sedimentación implica la desviación de la forma de la curva de acumulación del precipitado con respecto a la observada ordinariamente para los sistemas agregativamente estables: si la coagulación es acompañada de aumento de las dimensiones y de la velocidad de sedimentación de los agregados, en las curvas de acumulación del precipitado puede aparecer un punto de inflexión **(Fig. X-21)**. La comparación de las curvas de acumulación de los precipitados en un sistema agregativamente inestable y en otro sistema análogo después de la estabilización eficaz de las partículas por introducción de sustancias tensioactivas, da la posibilidad de estudiar los procesos de coagulación en tales sistemas.

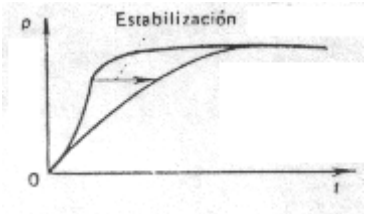


Figura X-21.-Influencia de la coagulación sobre la forma de las curvas de sedimentación.

Otra manifestación de la coagulación durante la precipitación de la suspensión es el aumento del volumen del precipitado: la formación, debido a la coagulación, de precipitados relativamente friables de agregados de partículas conduce al aumento del volumen del precipitado en comparación con el precipitado en un sistema con estabilidad de agregación, donde las partículas son capaces de desplazarse libremente unas con respecto a las otras, formando un empaquetamiento próximo al más compacto. En el último caso, la distancia entre las partículas y el número de coordinación (número de partículas vecinas) en el precipitado de tal sistema de dispersión gruesa -que se encuentra sedimentándose, pero está estabilizado hasta el límite- es determinado por la relación entre la fuerza de gravedad, la atracción intermolecular de las partículas y la componente positiva de la presión de acuñamiento condicionada por la capa de adsorción de las moléculas de sustancia tensioactiva.

32.-Coagulación de los soles hidrófobos mediante electrólitos

Hace mucho tiempo se ha advertido la propensión de los hidrosoles a la destrucción (coagulación) bajo la acción de pequeñas adiciones de electrólitos, siendo objeto de un gran número de detalladas investigaciones experimentales y teóricas.

Se ha descubierto que la acción coagulante de los electrólitos es determinada, en primer término, por la magnitud de la carga de aquellos iones cuyo signo es opuesto al de la carga de las partículas coloidales, es decir, coincide con el signo del contraión: la acción coagulante crece bruscamente con el aumento de la carga del ión coagulante. A medida que crece la concentración del electrólito, una notable coagulación se manifiesta

tan sólo por encima de cierta concentración crítica c_c que recibió el nombre de ***umbral de coagulación.*** La relación entre los umbrales de coagulación de los contraiones con una, dos y tres cargas es igual, aproximadamente, a 1:0,016:0,0015; respectivamente las magnitudes inversas qne recibieron el nombre de capacidad coagulante forman la serie de números 1:60:700, proporcionales, con aproximación, a la sexta potencia de la carga del ion coagulante ***(regla de Schulze-Hardy)***. Se ha notado que cerca del umbral de coagulación el valor absoluto del potencial zeta (potencial ζ), independientemente del signo de la carga de las partículas coloidales, resulta disminuído hasta 30 mV, aproximadamente (con mayor exactitud, se encuentra dentro de los límites desde 25 hasta 50 mV). Las investigaciones minuciosas de la acción coagulante de distintos electrólitos con igual tipo de valencia han demostrado que éstos forman series liótropas próximas a las que se determinan por la participación en el intercambio iónico y por la influencia de los electrólitos sobre el potencial electrocinético (potencial zeta) (véase el capítulo VII).

Cuando la concentración del electrólito sigue creciendo por encima del umbral de coagulación, la velocidad de coagulación al principio crece (**Fig. X-22**, tramo I): ésta es la zona de "coagulación lenta" (véase el capítulo IX), después deja de depender de la concentración del electrólito (zona de "coagulación rápida"; véase la **Fig.X-22,** tramo II).

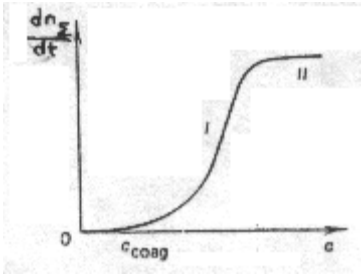


Fig. X-22. Variación de la velocidad de coagulación dn_Σ/dt en función de la concentración del electrólito.

De acuerdo con la teoría de von Smoluchowski, esta dependencia entre la velocidad de coagulación y la concentración del electrólito debe estar relacionada con el aumento de la proporción de las colisiones eficaces de las partículas a medida que crece su desestabilización.

El estudio experimental de la cinética de la coagulación demuestra que para valores pequeños del potencial zeta se observa con frecuencia una dependencia lineal de la inversa de la concentración de los agregados de las partículas $1/n_\Sigma$ con respecto al tiempo (**Fig. X-23**).

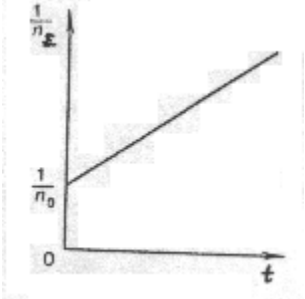


Fig. X-23. Cinética de coagulación rápida según von Smoluchowski.

Al mismo tiempo, lejos de la zona de coagulación rápida (para pequeñas concentraciones del electrólito) se observan desviaciones con respecto a la cinética del proceso de coagulación que se retarda en la etapa tardía (predicha por la teoría de von Smoluchowski); este fenómeno se puede explicar por el establecimiento de un equilibrio entre los procesos de coagulación y de peptización.

Para los electrólitos capaces de recargar la superficie de las partículas de la fase dispersa, la coagulación sólo se observa a concentraciones del electrólito a las cuales corresponden valores lo suficientemente bajos del potencial zeta. A medida que aumenta la concentración del electrólito tiene lugar una disminución del potencial zeta, y cuando su valor llega a ser más bajo que ζ_{cr} comienza la coagulación del sol. A ello corresponde el ***primer umbral de coagulación*** en las curvas de la **Fig. X-24**. El subsiguiente crecimiento de la concentración del electrólito conduce a la caída del potencial electrocinético hasta cero y luego, a la recarga de la superficie provocada por la variación del signo del potencial φ_o o del potencial φ_d, dependiendo de la naturaleza del electrólito (véase el capítulo VII). El valor absoluto del potencial zeta vuelve a aumentar, y cuando éste supere la magnitud crítica puede comenzar la peptización del sol (punto c_2 en la **Fig.X-24**).

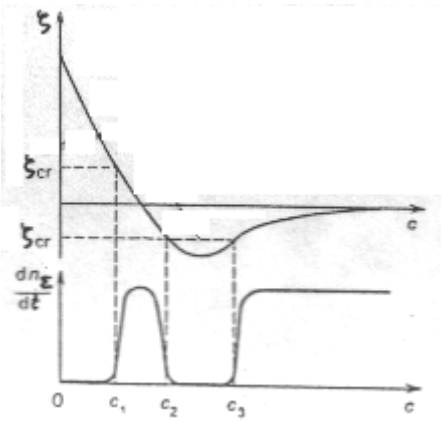


Figura X-24.-Variación del potencial zeta y de la velocidad de coagulación dn_Σ/dt de partículas en función de la concentración de electrólito capaz de recargar la superficie.

Si se introduce rápidamente en el sol inicial electrólito en una cantidad suficiente para la recarga de la superficie, en general no se desarrolla la coagulación. Esta circunstancia provoca la aparición de la segunda zona de estabilidad del sol. Un aumento todavía mayor del contenido de electrólito en el medio de dispersión da lugar a la compresión de las partes difusas de las dobles capas eléctricas, lo cual, de nuevo, disminuye el valor del potencial electrocinético y, al mismo tiempo, lleva a la disminución de la estabilidad del sol; aparece el segundo umbral de coagulación (punto c_3 en la **Fig. X-24**) y la segunda zona de coagulación con la región nítidamente marcada de coagulación rápida.

El segundo umbral de coagulación supera considerablemente el valor vaticinado por la regla de Schulze-Hardy; durante las primeras investigaciones de este fenómeno la zona inicial de coagulación pasó inadvertida, ésta es la razón de que el fenómeno en cuestión recibió el nombre de "series incorrectas".

33.-La teoría DLVO

La moderna teoría cuantitativa de la acción coagulante de los electrólitos fue desarrollada por los rusos B.V. Deriaguin y L.D. Landau (en 1935-1941) y, más tarde, independientemente, en los trabajos de los fisicoquímicos neerlandeses E. Verwey y J. Overbeek. La teoría DLVO se basa en la comparación de las interacciones moleculares de las partículas de la fase dispersa en el medio de dispersión, de la interacción electrostática de las capas iónicas difusas y (en la variante más simple de la teoría, de modo cualitativo) del movimiento browniano térmico de las partículas de la fase dispersa. Esta teoría generalizó y desarrolló, sobre un riguroso fundamento cuantitativo, las ideas acerca de la llamada estabilidad electrostática de los soles.

La adición del electrólito al sistema conduce a la compresión de la doble capa eléctrica y consecuentemente al estrechamiento del campo de acción de las fuerzas de repulsión electrostática. Debido a ello, crece el papel de la atracción intermolecular y la influencia desestabilizadora del movimiento browniano de las partículas. Como resultado, la introducción del electrólito provoca la pérdida por el sistema de la estabilidad de agregación; la caída de la estabilidad se expresa tanto más marcadamente, cuanto más fuerte es la compresión de las dobles capas eléctricas, es decir, cuanto más alta es la concentración del electrólito.

El esquema elemental del análisis cuantitativo de la acción coagulante de los electrólitos puede basarse en las expresiones aproximadas

$$\Pi = 64 n_o k_B T \gamma^2 \exp(-\kappa h) - \frac{A^*}{6\pi h^3}$$

y

$$\Delta F_{pel} = \frac{64 n_o k_B T \gamma^2}{\kappa} \exp(-\kappa h) - \frac{A^*}{12\pi h^2}$$

con

$$\gamma = \text{th}(2e\varphi/4k_BT)$$

que describen las variaciones de las componentes molecular y electrostática de la energía de interacción y de la presión de acuñamiento entre las partículas de la fase dispersa en función del espesor del huelgo h (por unidad de área en un huelgo plano - paralelo, o, en una variante más estricta, entre dos partículas esféricas). Como se

ha señalado en el capítulo anterior, estas funciones (teniendo en cuenta la repulsión de Born) tienen tres extremos: mínimos en las distancias grandes y en las más pequeñas entre las partículas, y un máximo, para las distancias medias próximas a 2/κ (**Fig. X-25**).

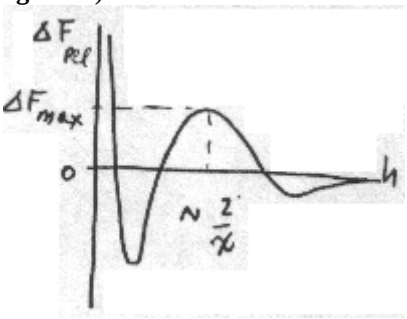


Figura X-25: Variación de la energía libre de película con la distancia, de acuerdo con la teoría DLVO.

Para partículas esféricas la profundidad del mínimo lejano puede evaluarse con la ayuda de la relación

$$u_{esf} \approx -\frac{A^*}{12h} = \pi h r U_{moléc.}$$

Para sistemas altamente dispersos, si el radio de las partículas es de cerca de 10^{-8} m, el espesor del huelgo también del orden de 10^{-8} m y la constante de Hamaker $A^* \approx 10^{-20}$ J estas evaluaciones ofrecen valores del orden de 10^{-21} J, lo que es mucho menor que la energía del movimiento térmico; consecuentemente, para tales sistemas, tan sólo una parte insignificante de las partículas puede encontrarse en el mínimo lejano. Sin embargo, para sistemas de dispersión gruesa la profundidad del mínimo lejano puede resultar lo suficientemente grande como para asegurar una ventaja termodinámica de agregación de las partículas.

Al mismo tiempo, estando fuertemente desarrollada la parte difusa de la doble capa eléctrica, el máximo puede ser lo suficientemente grande en comparación con k_BT, y la barrera energética $\Delta F_{máx}$ resulta insuperable, en la práctica. El aumento de la concentración del electrólito da lugar a la disminución paulatina y, luego, a la desaparición de la barrera energética. Con el fin de hacer uso de la solución para las superficies plano-paralelas introduzcamos cierta área eficaz A_{ef}. Como condición crítica de pérdida de la estabilidad de agregación por el sistema, se puede considerar $\Delta F_{máx} A_{ef} \leq$ varios k_BT. La condición de pérdida total de estabilidad se identifica con la desaparición de la barrera: $\Delta F_{máx}.A_{ef} = 0$. Esto significa que $\Delta F_{pel} = O$ y $d(\Delta F_{pel})/dh = 0$, es decir, el punto del máximo se encuentra en el eje h (véase la **Fig. X-26**). De aquí se infiere que

$$64 n_c \gamma^2 k_B T \exp(-\kappa_c h_c) = \frac{A^*}{6\pi (h_c)^2} \qquad \text{(X-13)}$$

y

$$\frac{64 n_c \gamma^2 k_B T \exp(-\kappa_c h_c)}{\kappa} = \frac{A^*}{6\pi (h_c)^2} \qquad \text{(X-14)}$$

Al dividir la primera expresión por la segunda, se halla:

$$\kappa = 2/h_c \qquad \text{(X-15)}$$

donde el subíndice c se refiere a las condiciones críticas de desaparición de la barrera energética. Al sustituir el valor hallado de h_c en una de las expresiones (X-13) o (X-14), se obtiene

$$64 n_c \gamma^2 k_B T e^{-2} = A^* (\kappa_c)^3 / 48\pi$$

Elevando esta igualdad al cuadrado y teniendo en cuenta que $\kappa^2 = 2z^2e^2n_c/\varepsilon\varepsilon_o k_B T$, se obtiene la expresión para la concentración crítica del electrólito que corresponde a la desaparición de la barrera energética:

$$n_c = k_1 \frac{(\varepsilon\varepsilon_o)^3 (k_B T)^5 \gamma^4}{(A^*)^2 z^6 e^6} \qquad \text{(X-16)}$$

donde $k_1 \approx 2x10^5$. Esta es la principal relación cuantitativa de la teoría de la coagulación de los soles hidrófobos por los electrólitos (teoría DLVO); esta relación establece el vínculo entre las propiedades del sistema, la carga de los contraiones y la magnitud n_c, la cual puede ser identificada con el umbral de coagulación o, más exactamente, con la concentración del electrólito correspondiente a la transición desde la zona de coagulación lenta hacia la zona de coagulación rápida.

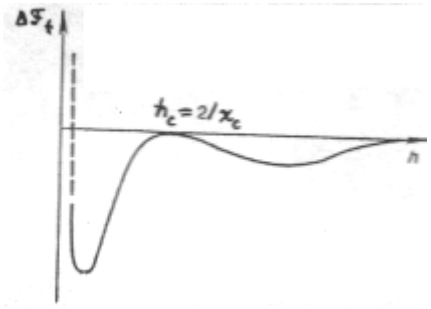


Figura X-26.-Condición de pérdida total de estabilidad para la concentración del electrólito igual a c_c.

Para ***partículas fuertemente cargadas*** de fase dispersa $\gamma \approx 1$, y la concentración crítica del electrólito n_c es inversamente proporcional a la carga del contraión a la sexta potencia (la regla de z^{-6}). En este caso, la coagulación está relacionada con la compresión de las partes difusas de la doble capa mediante la introducción de una alta concentración del electrólito ("coagulación de concentración"). Las magnitudes inversas a n_c (capacidades coagulantes) para electrólitos con los contraiones de una, dos o tres cargas forman en este caso la serie 1:64:729 que concuerda bien con la ya antes mencionada regla de Schulze-Hardy.

En otro caso extremo, para las ***partículas coloidales débilmente cargadas***, la magnitud γ, como se ha señalado en el capítulo VII, es aproximadamente igual a $ze\varphi_o/4k_BT$. Aquí se debe tener presente que el valor crítico de la concentración del electrólito depende en menor grado de la magnitud de la carga de los contraiones, precisamente, de acuerdo con la relación obtenida por Deriaguin:

$$n_c = \frac{k_2(\varepsilon\varepsilon_o)^3 k_B T(\varphi_o)^4}{(A^*)^2 z^2 e^2} \qquad \text{(X-16a)}$$

donde $k_2 \approx 800$.

Esta situación surge cuando el electrolito introducido es capaz de provocar la recarga de la superficie de la partícula y, a una concentración determinada, neutraliza su carga disminuyendo el potencial φ_o o φ_d ("coagulación de neutralización"). Esta corresponde a las ideas más tempranas de Freundlich acerca del papel determinante de la adsorción de los iones en la disminución del potencial electrocinético y el comienzo de la coagulación.

Sustituyendo $\varepsilon\varepsilon_o k_B T/2z^2e^2n_c$ por $1/(\kappa_c)^2$ y extrayendo la raíz cuadrada, la expresión (X-16a) puede reducirse a la forma:

$$\frac{\varepsilon\varepsilon_o(\varphi_o)^2}{A^*\kappa_c} \approx k_3 \qquad \text{(X-17)}$$

donde $k_3 \approx 0{,}024$. Para pequeños valores del potencial φ_o y bajas concentraciones de electrólito (características para la coagulación de neutralización) las magnitudes de los potenciales φ_o, φ_d y ζ son próximas entre sí (véase el capítulo VII): por esta razón la relación (X-17) se puede también poner en la forma:

$$\frac{\varepsilon\varepsilon_o\zeta^2}{A^*\kappa_c} \approx k_3 \qquad \text{(X-17a)}$$

que corresponde al ***criterio de coagulación*** establecido empíricamente por ***Eilers y Korff***. La deducción teórica de la condición (X-17a) reproducida aquí fue hecha por primera vez por Deriaguin. La magnitud $\varepsilon\varepsilon_o\zeta^2/\kappa_c$ que entra en el criterio de Deriaguin-Eilers-Korff describe la energía electrostática de repulsión de las capas difusas de los iones, y la constante de Hamaker A*, la energía de atracción. La relación de estas dos energías características de interacción determina, de este modo, la estabilidad del sistema en la situación analizada; en este caso, la coagulación corresponde al predominio de la energía de interacción molecular sobre la energía de repulsión electrostática. Es interesante que para muchos sistemas se observe tanto la regla de z^{-6} como el criterio

de Deriaguin-Eilers-Korff.

El análisis de las dependencias, mencionadas antes (véase la **fig. X-22)**, entre la velocidad de coagulación y la concentración del electrólito en el medio de dispersión, debe tener en cuenta el factor de retardo de la coagulación en función de la concentración (véase el capítulo IX). El examen teórico aproximado demuestra que en la región de concentraciones chicas del electrólito debe observarse una caída lineal del logaritmo del factor de retardo de la coagulación dependiendo del logaritmo de la concentración del electrólito; en la región de coagulación rápida el factor de retardo de la coagulación se convierte en constante. Esta predicción de la teoría DLVO corresponde a los datos experimentales.

De este modo, la teoría DLVO explicó todas las regularidades principales de la coagulación de los hidrosoles por electrólitos, unificando sobre una base cuantitativa común las ideas existentes anteriormente (cualitativas) que se referían a diferentes casos particulares y que, con frecuencia, parecían contradictorias.

34.-Agregación reversible

En los últimos años se han esbozado también los caminos para el ulterior desenvolvimiento de esta teoría relacionados con los conceptos expuestos en un párrafo anterior acerca de la posibilidad de desarrollo de la agregación reversible de las partículas. En efecto, cuando las distancias entre las partículas son muy pequeñas, además de las fuerzas de atracción intermolecular, de repulsión electrostática, etc. que reflejan la interacción de largo alcance de las partículas, es necesario tomar en consideración también otros factores que se ponen de manifiesto en el contacto directo de las partículas. Entre éstos se pueden contar, por ejemplo, la estructuración *sui géneris* cerca de la superficie sólida de las envolturas de hidratos y, en particular, las fuerzas de elasticidad que condicionan la repulsión de Born de los átomos superficiales en el punto de contacto de las partículas o la repulsión, en la zona de contacto, de las moléculas de sustancias tensioactivas adsorbidas en la superficie de las partículas. Esto significa que el pozo de potencial próximo, siendo más o menos profundo, queda finito.

El cálculo riguroso de la forma de este pozo de potencial próximo está relacionado con dificultades considerables. En particular, se complica en gran medida la integración de las ecuaciones de Poisson-Boltzmann en distancias tan pequeñas, donde las propiedades del medio de dispersión (como se ha señalado en el capítulo VII) se diferencian sustancialmente de las de volumen. Sin embargo, es evidente que en la profundidad de este pozo deben ejercer influencia las dimensiones de las partículas y su carga; cuanto mayores sean las dimensiones de las partículas y menor su carga, tanto mayor será la profundidad del pozo de potencial próximo.

Como se ha demostrado en el capítulo IX, si la profundidad del pozo de potencial próximo es menor que varios k_BT, entonces, incluso con una barrera de potencial baja, la coagulación (agregación de dos partículas) resulta termodinámicamente desventajosa, y la estabilidad del sistema inicial con respecto al proceso de coagulación tendrá carácter termodinámico. Tal posibilidad la indican los procesos de peptización de los precipitados coagulados durante el lavado del exceso de electrólito por cuya acción se realizó la coagulación, o durante la introducción de iones estabilizadores del sol que se adsorben específicamente.

También son posibles los casos en que la coagulación de **dos** partículas no es ventajosa desde el punto de vista termodinámico debido a la pequeña profundidad del pozo de potencial, en tanto que la formación de un agregado grande - en el cual cada partícula está conectada con varias otras y la profundidad total del pozo efectivo resulta grande - llega a ser un proceso termodinámicamente ventajoso. El análisis teórico de este proceso de coagulación, hablando en general, puede utilizar un enfoque semejante a los métodos de la teoría de la formación de nuevas fases (Martínov, Muller); por lo demás, las evaluaciones numéricas demuestran que las dimensiones de los "gérmenes críticos" de la coagulación son, de ordinario, muy pequeñas.

35.-Distintas situaciones de coagulación.

Dependiendo de la magnitud de la constante eficaz de Hamaker A^* (es decir, al fin de cuentas, dependiendo del valor de la energía interfasial σ) y de las dimensiones de las partículas de la fase dispersa se pueden realizar los siguientes casos:

1. Para altos valores de σ y A^*, dimensiones no muy grandes de las partículas y potenciales altos en la superficie, la coagulación está relacionada con la superación de la barrera de potencial; el pozo próximo existe y su profundidad es bastante grande, de modo que para todas las concentraciones del electrólito la peptización es imposible. Cuando las dimensiones de las partículas (particularmente de las anisométricas) son grandes es posible la coagulación reversible en el mínimo secundario: en el pozo de potencial lejano.

2. Para σ y A^* más bajos y para una barrera de potencial alta, el aumento de la concentración del electrólito conduce, al principio, a la aparición del pozo de potencial (con un valor negativo de la energía de interacción de las partículas en éste), y más tarde ya tiene lugar una disminución lo suficientemente grande de la barrera de potencial. La coagulación de tales sistemas es descripta por la teoría clásica DLVO; al mismo

tiempo, éstos pueden producir peptización.

3. Para σ y A^* más bajos aún y potenciales pequeños de la superficie la barrera no es alta, y la coagulación reviste carácter de equilibrio, de modo que a cada concentración del electrólito le corresponde su relación entre la cantidad de partículas coaguladas y no coaguladas. Es posible que las desviaciones de la cinética de la coagulación con respecto a la ecuación de von Smoluchowski guarden relación con la manifestación de esta coagulación de equilibrio.

4. Para σ y A^* muy bajos la profundidad del pozo de potencial pude ser pequeña incluso en el caso de partículas no cargadas, y la coagulación se hace termodinámicamente desventajosa (sistemas seudoliófilos).

5. Finalmente, para valores de σ inferiores a σ_c se forman sistemas coloidales liófilos verdaderos.

Las diferentes situaciones pueden entrelazarse recíprocamente y superponerse; no siempre es posible referir tal o cual sistema concreto a uno de los tipos enumerados. Está claro que semejante diversidad de los procesos en los sistemas dispersos requiere un estudio minucioso de sus propiedades y de las leyes generales de su destrucción.

Como se ha subrayado ya reiteradas veces, la energía de interacción de las partículas de la fase dispersa depende de sus dimensiones. Como consecuencia, para las partículas grandes y, especialmente, para las anisométricas orientadas unas con respecto a otras, adquiere algún valor el mínimo energético lejano, cuya profundidad puede resultar lo suficientemente grande en comparación con k_BT. Para tales sistemas en una serie de casos se pone de manifiesto una transición *sui géneris* "físico-coloidal" desde un sistema disperso libre (para concentraciones bajas de la fase dispersa) hacia estructuras cristaloides integradas por partículas coloidales y en equilibrio con respecto a la solución coloidal de las partículas aisladas. Tales estructuras (estructuras periódicas, ***tactoides)*** se observan en algunos sistemas biológicos (el virus del mosaico del tabaco), en los soles de V_2O_5 y en los látex.

36.-Heterocoagulación

Son sumamente peculiares las leyes generales de los procesos de agregación en los sistemas que contienen simultáneamente suspensiones de diferentes sustancias. En este caso, junto con los procesos - examinados antes - de coagulación de partículas homogéneas, puede observarse la ***heterocoagulación***. o sea, la adhesión de partículas de distinta naturaleza. En estas circunstancias, a veces, tiene lugar el intercambio de funciones entre las componentes molecular y electrostática de la presión de acuñamiento. En efecto (como se ha señalado en el capítulo IX), para películas no simétricas (en el caso dado se trata de capas intercaladas de líquido que separan las partículas heterogéneas) la componente molecular de la presión de acuñamiento puede tener signo positivo ($A^* < 0$); la capa intercalada del medio es arrastrada por las fuerzas al huelgo entre las partículas. Este fenómeno tiene la misma naturaleza que la aparición, mencionada en el capítulo I, de un ángulo diedro nulo durante el contacto de la fase líquida con el borde de los granos (en el caso considerado, que separa los materiales heterogéneos), cuando las energías superficiales de las fases están relacionadas por la condición de Gibbs-Smith (III-29).

Por el contrario, si las cargas de las superficies de las partículas heterogéneas poseen signos opuestos, la componente electrostática de la presión de acuñamiento es negativa: las partículas con cargas de signo opuesto se atraen unas a otras, con la particularidad de que esta atracción se manifiesta tanto más fuertemente cuanto mayor es la carga eficaz de la partícula, es decir, cuanto más están desarrolladas las capas difusas de los contraiones. El análisis teórico efectuado por Deriaguin demostró que la heterocoagulación debe manifestarse preferentemente para bajas concentraciones de electrólito en el medio de dispersión, mientras que cuando el contenido de electrólito en el sistema es alto las partículas heterogéneas pueden mostrarse estables a la aglutinación (pero en este caso aparece la coagulación de las partículas homogéneas). Estas ideas fueron confirmadas por Yu. M. Chernoberezhski en experimentos realizados sobre una mezcla de soles de oro y de hidróxido de hierro. Como se ha señalado en el párrafo anterior, la heterocoagulación (coagulación mutua) de los soles heterogéneos constituye la base del proceso de formación de suelos; con su desarrollo están relacionados también los procesos de depuración del agua.

37.-Acción detergente. Microcapsulación

Dos ejemplos brillantes de utilización de las sustancias tensioactivas para la estabilización de sistemas dispersos complejos de distinta naturaleza son su uso como detergentes y para la microencapsulación de diversas sustancias, o sea, el recubrimiento de estas sustancias con una capa fina de revestimiento protector impermeable (o limitadamente permeable).

38.-Lavado

El lavado de diferentes impurezas - sólidas y líquidas, macromoleculares y con bajo peso molecular - es un proceso extremadamente difundido no solamente en la vida cotidiana, sino también en la técnica moderna: para limpiar diferentes superficies antes de su subsiguiente tratamiento y la aplicación de recubrimientos protectores, para lavar, eliminando aceite y suciedad, los motores y carrocerías de automóviles, etc.; es semejante a estos procesos también la aplicación, mencionada en el capítulo III, de las sustancias tensioactivas para elevar el grado de extracción del petróleo a partir de los estratos. Las sustancias tensioactivas sintéticas examinadas en el capítulo II se utilizan, principalmente, en la composición de distintos compuestos multicomponentes llamados ***detergentes sintéticos***. El carácter complicado del proceso de lavado está relacionado, en particular, con el hecho de que la suciedad, por regla general, representa una mezcla multicomponente de sustancias sólidas y líquidas que forman, con frecuencia, un sistema fuertemente estructurado; durante el lavado de telas se debe tener presente también la posibilidad de una retención puramente mecánica de la suciedad entre las fibras. La teoría de la acción detergente, cuyo desarrollo está lejos de haber sido completado, está llamada a ayudar en la composición de recetarios óptimos de sustancias detergentes y de los procedimientos tecnológicos de lavado de superficies de distinta naturaleza, así como en poder asegurar el suficiente grado de pureza ecológica de estos procesos.

La aplicación de sustancias tensioactivas en los detergentes se basa, prácticamente, en todos los mecanismos de su acción considerados antes. En primer término, es el mejoramiento de la ***humectación*** con agua de la superficie lavada lo que es de especial importancia durante el lavado de las telas, cuando las fuerzas capilares pueden dificultar sustancialmente la imbibición de las soluciones de detergentes. Cuando existen impurezas aceitosas líquidas un papel importante lo adquiere el mejoramiento de la humectación (mojado) selectiva que contribuye a que el agua desaloje la suciedad de la superficie lavada. El desprendimiento de las impurezas sólidas y líquidas de la superficie está relacionado con la manifestación de la ***acción dispersante*** de las sustancias tensioactivas y representa la etapa principal del proceso de lavado; coadyuvan a este proceso las acciones mecánicas de distinta intensidad que siempre se utilizan en los procesos de lavado. Una condición importante de eliminación eficaz de la suciedad desde las superficies lavadas es la prevención de su resorción; esto se consigue, por una parte, mediante la ***estabilización*** extremadamente fuerte de las impurezas lavadas en el seno de la solución de lavado y, por otra, mediante la ***liofilización*** de la superficie lavada, la hidrofilización durante el empleo de soluciones acuosas de detergentes sintéticos. Las sustancias tensioactivas utilizadas deben poseer alta actividad superficial, pero al mismo tiempo su solubilidad molecular está limitada; por lo tanto, la reserva de jabón en la disolución puede estar asegurada solamente en el caso de que las sustancias tensioactivas sean capaces de formar **micelas**. La estabilización eficaz de las impurezas aceitosas líquidas puede estar relacionada con su solubilización en las micelas de las sustancias tensioactivas.

39.-Formulación de detergentes

Los mecanismos enumerados en los cuales se fundamenta la acción detergente vienen asegurados por las sustancias tensioactivas sintéticas que forman micelas (surfactantes) y, en especial, por las mezclas de sustancias tensioactivas aniónicas y no iónicas, preferentemente, de alquilsulfatos y alcoholes oxietilados que, en total, constituyen de 10 a 40 % de la composición de los detergentes sintéticos. Las sustancias tensioactivas catiónicas (alquilaminas) incluidas en los detergentes sintéticos (hasta un 5 %) sirven, por una parte, como bactericidas, y por otra, regulan la formación de micelas por creación de micelas mixtas.

En la composición de los detergentes sintéticos se introduce (a veces, hasta un 30 %) polifosfato de sodio que contribuye a la estabilización de las partículas de las impurezas debido al aumento de la magnitud del potencial de superficie por adsorción del anión de cargas múltiples y, al mismo tiempo, ablanda el agua combinando los cationes de dos cargas. Sin embargo, en la actualidad, la aplicación de polifosfato está limitada, por cuanto existen datos de que su vertimiento en los depósitos de agua conduce, en particular, a la reproducción incontrolada de las algas cianofíceas que cubren dichos depósitos (eutrofización). En los detergentes sintéticos se introducen también silicato, sulfato y carbonato de sodio y, en los últimos tiempos, también las arcillas bentoníticas que antes de utilizaban a veces como medios detersivos independientes (posiblemente, unos de los más antiguos en la Tierra). El silicato y el carbonato de sodio sirven para regular el pH de la solución de detergente sintético, que influye sobre la acción detergente de la sustancia tensioactiva aniónica, así como sobre las propiedades de la superficie de las fibras de la tela, en particular, sobre su capacidad de hincharse. Durante el lavado de las telas de lana el valor óptimo del pH es de 7 a 8; para las telas de algodón, de 9 a 10, y cuando los detergentes sintéticos se utilizan con fines técnicos el pH es aproximadamente 11 o más.

Para la liofilización de las superficies de los materiales lavados y de las partículas de impurezas se utilizan diferentes sustancias macromoleculares, por ejemplo, la carboximetilcelulosa introducida en los detergentes sintéticos en una cantidad de varios tantos por ciento. En los últimos tiempos en la composición de

los detergentes sintéticos se introducen enzimas capaces de desintegrar las proteínas presentes en las impurezas. La introducción de las enzimas en la composición de los detergentes sintéticos llegó a ser posible solamente después de elaborar los métodos de su microcapsulación (véase más adelante) que previenen la acción nociva sobre las enzimas de otros componentes de los detergentes sintéticos.

Los detergentes sintéticos utilizados en las lavadoras automáticas contienen en su composición una cantidad elevada de sustancias tensioactivas no iónicas que previenen la excesiva formación de espuma, factor que puede estorbar el funcionamiento de dichas máquinas. La acción de las sustancias tensioactivas no iónicas se basa en su propensión reducida a la formación de espuma, especialmente a altas temperaturas cuando, como se ha mencionado en el capítulo VIII, estas sustancias pierden su capacidad de formar micelas debido a la deshidratación de los grupos polares.

Los detergentes sintéticos se producen por la industria en forma de polvos o pastas; estas últimas son más baratas que los polvos y más económicas por cuanto su fabricación no incluye operaciones de secado y granulación que consumen gran cantidad de energía; al mismo tiempo, durante la fabricación de pastas se presenta como dificultad sustancial la necesidad de conseguir la suficiente estabilidad de su estructura en el curso de un almacenamiento prolongado y, en especial, en el caso de un fuerte enfriamiento cuando se transportan.

40.-Detergentes termorregulables

En este mismo principio se basa el empleo de las sustancias tensioactivas no iónicas en los llamados medios detergentes termorregulables que se utilizan para limpiar motores, eliminando de éstos las impurezas, el aceite y la costra. De acuerdo con los datos de A.F. Koretski, el tratamiento de las piezas muy sucias con solventes orgánicos que contienen cerca de 10 % de mezcla de sustancias tensioactivas no iónicas con distinta longitud de cadena oxietilada, garantiza durante el subsiguiente lavado con una solución acuosa débil de las mismas sustancias tensioactivas una eliminación espontánea rápida de las impurezas, incluso sin acciones mecánicas exteriores, y la total limpieza de las superficies. Después, la elevación de la temperatura por encima del punto de enturbiamiento de la dispersión de la sustancia tensioactiva no iónica produce la estratificación del sistema disperso complejo formado durante el lavado, haciendo además que de éste se desprenda agua lo suficientemente limpia como para su reutilización, así como la sustancia tensioactiva, circunstancia que permite realizar el ciclo cerrado sin expulsar al medio ambiente sustancias peligrosas desde el punto de vista ecológico, o sea, sustancias tensioactivas no iónicas, aceites y residuos de combustible.

41.-Microcapsulación

Un campo de utilización de la estabilización de los sistemas dispersos de distinta naturaleza - con buenas perspectivas y en rápido desarrollo - representan los procesos de microencapsulación de polvos y de gotas de líquido. La microencapsulación es la creación en la superficie de gotas pequeñas o de partículas de películas protectoras que previenen el contacto de la sustancia a proteger con el medio exterior. Estas películas formadas por sustancias macromoleculares, por su estructura y empleo son próximas en cierto sentido a las membranas de las células. Las vías principales de microencapsulación son la adsorción de sustancias macromoleculares formadoras de películas o el desprendimiento en la superficie de las partículas de la película de una nueva fase líquida (coacervación); las películas se someten a tratamiento (introducción de curtientes, variación del pH y de la temperatura) con el fin de comunicarles propiedades semejantes a las de un sólido. Para la obtención de películas se utilizan diversas sustancias naturales y sintéticas: proteínas (gelatina, albúmina), polisacáridos, derivados de celulosa, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, etc.

La microencapsulación mejora sustancialmente las propiedades tecnológicas de los más diversos productos, ampliando en una medida considerable el campo de su aplicación. El combustible líquido microencapsulado se caracteriza por temperaturas de inflamación más altas y presenta menor peligro en cuanto a la explosión. Las briquetas de tal combustible "solidificado" se pueden transportar y almacenar sin embalaje especial y con pérdidas insignificantes. Si este combustible se incendia se puede extinguir con agua. La obtención de composiciones de combustibles sólidos para cohetes se basa en la microencapsulación del oxidante y del reductor, cuyo mezclado antes del momento de utilización es imposible debido a la alta actividad.

En la industria farmacéutica, con la ayuda de la microencapsulación se consigue la estabilización de preparados medicamentosos inestables, se regula la velocidad de su liberación en la porción requerida del tubo digestivo y aumenta la duración de la acción terapéutica con la disminución simultánea del nivel máximo de concentración del preparado en el organismo.

En la agricultura, la utilización de los abonos microencapsulados asegura su penetración retardada en el suelo y la fertilización suplementaria más uniforme de las plantas. La microencapsulación permite aplicar a las semillas envolturas protectoras que contienen estimulantes del crecimiento, fertilizantes y pesticidas. El empleo de complementos y de concentrados alimenticios en cuya composición entran aminoácidos, proteínas,

grasas, sales, vitaminas, antibióticos, etc. requiere una estricta dosificación, el aseguramiento de la compatibilidad y de la suficiente estabilidad, lo que se consigue utilizando componentes microencapsulados.

42.-Sistemas con medio de dispersión sólido

Se hará una breve mención de los sistemas dispersos en los cuales las inclusiones gaseosas, líquidas o sólidas están distribuidas en el volumen de una fase sólida o forman un sistema continuo de capas intercaladas interrelacionadas o de canales en una fase sólida continua; en este último caso la división en el medio de dispersión y en la fase dispersa puede realizarse sólo de modo convencional. Tales sistemas están difundidos con extraordinaria amplitud en la naturaleza y tienen gran importancia en la técnica. A éstos pertenecen los terrenos (secos e inundados), piedra pómez, tobas y todas las rocas poliminerales que contienen, por regla general, varias fases sólidas (con frecuencia, de un grado de dispersión muy alto y hasta amorfas), así como inclusiones gaseosas y líquidas. A esta misma clase de sistemas dispersos pertenecen también numerosos materiales de la técnica moderna: aleaciones, materiales de construcción, cerámica, sorbentes, catalizadores, espumas sintéticas y otros materiales alveolares, vidrios cerámicos (sitales), composites, etc. En cierta medida, a este tipo de sistemas se pueden referir también los tejidos de las plantas y de los animales y, en especial, los huesos que son un sistema complejo en el cual los cristales superfinos de hidrofosfato de calcio (apatita) que poseen resistencia mecánica próxima a la teórica, refuerzan las estructuras peculiares de las fibrillas del colágeno: espirales "arrolladas" con distinto paso y en diferentes direcciones.

Anteriormente, los sistemas dispersos de estos tipos se examinaban tan sólo de forma somera en los cursos de química coloidal. Muchos de estos sistemas se estudian pormenorizadamente en otras disciplinas, más estrechas y preferentemente técnicas, tales como el conocimiento físico de materiales. la física de metales, etc. Esto está relacionado tanto con la extraordinaria diversidad de tales sistemas, como con el hecho de que sus propiedades y, sobre todo, las más importantes -las mecánicas- pueden diferenciarse sustancialmente de las de los sistemas con medio de dispersión líquido que durante muchos años sirvieron de objetivo principal, "clásico", de la química coloidal. Entre tanto, el estudio de los procesos de formación de estos sistemas, así como de una serie de leyes generales de su interacción con el medio, corresponde a los intereses generales de la química coloidal.

La formación de sistemas con armazón sólida, con frecuencia, es resultado de la alteración de la estabilidad de agregación de las suspensiones y de los soles, lo que hace que se operen procesos de desarrollo de estructuras espaciales en el sistema, o sea, que el sistema disperso se transforme en material con propiedades mecánicas valiosas (véase el capítulo XI). En algunos casos, estos procesos de formación de estructuras se desarrollan simultáneamente con la separación de nuevas fases altamente dispersas, como durante la solidificación de metales y aleaciones. Los sistemas con medio de dispersión sólido se forman también durante la solidificación del medio continuo en las espumas, emulsiones, suspensiones y soles.

La viscosidad extremadamente alta del medio de dispersión conduce a que el proceso de recristalización colectora relacionado con la transferencia por difusión de la sustancia de las inclusiones a través del medio sólido interviene como mecanismo principal y, de ordinario, único de la variación del grado de dispersión de las fases en estos sistemas, con la particularidad de que debido a los bajos valores de los coeficientes de difusión de los componentes, el cambio del grado de dispersión transcurre a velocidades muy pequeñas; una velocidad considerable de estos procesos se consigue tan sólo a temperaturas suficientemente altas.

En los últimos tiempos, la extensión provechosa de los conceptos fisicoquímico-coloidales generales a tales sistemas está vinculada, en gran medida, a la separación de un nuevo campo grande de ciencia: la reología, a la cual está dedicado el capítulo Xl.

Capítulo XI

FUNDAMENTOS DE LA REOLOGIA EN SISTEMAS DISPERSOS

Los procesos -analizados en dos capítulos anteriores- de alteración de la estabilidad de agregación de los sistemas dispersos conducen, en ciertos casos a su separación en macrofases y en otros, al desarrollo en el volumen del sistema de estructuras reticulares espaciales, es decir. a la transición del sistema disperso libre a uno ligado, en el que las fuerzas de cohesión en los contactos entre las partículas son lo suficientemente grandes como para contrarrestar el movimiento térmico y las acciones exteriores. En este caso se observa, además, un cambio radical de las propiedades del sistema disperso: éste adquiere un conjunto de propiedades mecánico-estructurales (reológicas) nuevas que caracterizan la resistencia a la deformación y a la división en partes. El sistema adquiere resistencia mecánica: la propiedad principal de todos los cuerpos sólidos y materiales que determina su papel en la naturaleza y en la técnica. Las leyes generales de formación de estructuras en los sistemas dispersos, las propiedades mecánicas de los sistemas estructurados y de los diversos materiales obtenidos sobre su base, prestando especial atención al papel de los fenómenos físicoquímicos en el límite de separación de las fases, todo ello es objeto de estudio de la amplia rama independiente de la química coloidal que recibió el nombre de ***Reología o Mecánica Fisicoquímica***.

La reología surgió en las décadas de 1930 y 1940 y se conformó como disciplina científica independiente en los años 1950. Los objetivos de investigación y de aplicación de la reología son muy amplios. Se incluyen los diversos materiales naturales: las rocas y los suelos, los tejidos de los organismos vivos, todo tipo posible de sistemas dispersos en los procesos químico-tecnológicos (pastas, polvos, suspensiones) y los distintos materiales de la técnica moderna. Esta amplitud se debe al carácter universal del estado disperso de la materia. Al mismo tiempo, es determinada también por el papel universal de las propiedades mecánicas: en los casos en que lo que importa es la alta resistencia mecánica (de un material, de una estructura, de un terreno, etc.) y cuando se requiere superar la resistencia a la deformación y la destrucción (en los procesos de agitación, conformación, trituración y elaboración mecánica).

Entre los sistemas y materiales dispersos, son de especial importancia los altamente dispersos. El asegurar un alto grado de dispersión (y la máxima homogeneidad posible de la estructura microheterogénea) constituye la base de todos los caminos principales del aumento de la resistencia mecánica y de la duración de servicio de los materiales; por otra parte, precisamente en los sistemas de dispersión fina con interfase altamente desarrollada se garantiza el curso más intenso de los numerosos procesos químico-tecnológicos heterogéneos, así como de los de intercambio de masa y de calor. Sin embargo, son precisamente los sistemas altamente dispersos los que con mayor dificultad se someten a conformación debido al gran número de contactos entre las partículas, cuya adhesión representa la manifestación de las interacciones fisicoquímicas superficiales. El control más eficaz de las propiedades del sistema se consigne por la combinación óptima de las acciones mecánicas (en particular, de las vibracionales) y de los métodos fisicoquímicos de regulación de las interacciones moleculares en los límites interfasiales: con la ayuda del medio de dispersión y de sustancias tensioactivas.

Al estudiar la relación de las propiedades mecánicas de los sistemas y materiales dispersos con su estructura y los fenómenos que transcurren en los límites de separación de las fases, la reología elabora sobre esta base los nuevos caminos para controlar la estructura y las propiedades mecánicas de los cuerpos y materiales sólidos. P.A. Rebínder determinó del siguiente modo las tareas principales de la reología: ***"Estas se reducen al estudio de las leyes generales fisicoquímicas y del mecanismo de los procesos de deformación y de destrucción de un sólido (dependiendo de su composición y estructura, la influencia de la temperatura y del medio ambiente), así como de los procesos de formación de estructuras (desarrollo de las estructuras espaciales que forman un sólido con propiedades mecánicas prefijadas".***

1.-Bases de la reología

La investigación de las propiedades mecánicas de los sólidos y de los líquidos, es decir, de su capacidad de resistir la deformación y la destrucción bajo la acción de la carga mecánica aplicada desde el exterior, demuestra que existen leyes comunes que describen el comportamiento mecánico de los cuerpos de distinta naturaleza. Es posible destacar varios tipos simples y, al mismo tiempo, primordiales, de comportamiento mecánico y, combinándolos, describir en rasgos generales las propiedades mecánicas más complejas de los cuerpos reales. La ciencia que formula las reglas y las leyes del análisis generalizado del comportamiento mecánico de los cuerpos semejantes a sólidos y líquidos ("solidiformes" y "liquidiformes") se denomina reología (de las palabras griegas ρεωσ, flujo, y λογοσ, palabra, ciencia). El método fundamental de la reología es el análisis de las propiedades mecánicas basándose en determinados modelos ideales cuyo comportamiento es descrito por un número reducido de parámetros y, en los casos más simples, por un solo parámetro, con la particularidad de que, las más de las veces, se limitan a valerse del estado de tensión simple

de cizallamiento homogéneo puro y de velocidades de deformación pequeñas (regímenes cuasiestacionarios).

Destaquemos en el cuerpo físico examinado un pequeño cubo de arista unitaria. Supongamos que a los lados opuestos de este cubo se aplica la fuerza tangente F, (N), la cual engendra una ***tensión de cizallamiento***, numéricamente igual a dicha fuerza τ, N/m^2 **(Fig. XI-1)**. Por acción de la tensión de cizallamiento tiene lugar una deformación del cubo: la dislocación de su cara superior con respecto a la inferior en γ m. Esta dislocación es numéricamente igual a la magnitud de la tangente del ángulo de desviación de la cara lateral, o sea, a la ***deformación relativa por cizallamiento*** γ. Para deformaciones pequeñas, el ángulo arc tg $\gamma \approx \gamma$ (en radianes). La relación entre las magnitudes de la tensión τ, la deformación γ y su variación en función del tiempo es, precisamente, la expresión del ***comportamiento mecánico*** que constituye el objeto de la reología. Habitualmente el análisis comienza con los tres casos más simples del comportamiento mecánico (modelos simples): elástico, viscoso y plástico; a éstos se dan determinadas notaciones simbólicas.

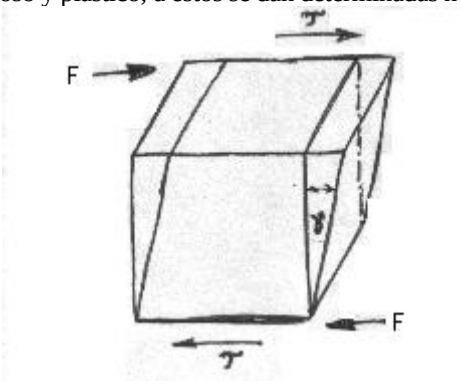


Figura XI-1.- Aparición de una deformación γ por acción de la tensión de cizallamiento τ.

2.-Comportamiento elástico

El ***comportamiento elástico*** se caracteriza por la proporcionalidad entre las tensiones y las deformaciones, es decir, por una dependencia lineal entre τ y γ, y se define por la ***ley de Hooke****:*

$$\tau = G\gamma \qquad \text{(XI-1)}$$

aquí el módulo de elasticidad G (N/m^2) es el ***módulo de cizallamiento.*** En la reología de los sistemas condensados, el módulo de cizallamiento G se utiliza con frecuencia como característica única de la elasticidad. En la mecánica de los medios continuos (isótropos) se establece que comúnmente el módulo de cizallamiento G de los cuerpos "solidiformes" es cerca de 2/5 del módulo de Young E.

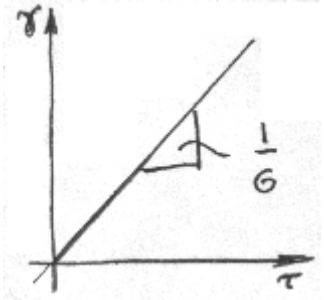


Figura XI-2.- Deformación elástica.

Gráficamente (**Fig. XI-2)**, en un plano γ - τ, la ley de Hooke corresponde a una línea recta que pasa por el origen de coordenadas, cuya pendiente es igual a la inversa del módulo 1/G. La particularidad característica del comportamiento elástico ideal es su completa reversibilidad mecánica y termodinámica: al eliminar la carga se restituye inmediatamente la forma inicial del cuerpo, sin que se produzca disipación alguna de energía en los procesos de carga y descarga del cuerpo. La energía que se reserva por una unidad de volumen del cuerpo sometido a deformación elástica es determinada por la expresión

$$W_{el} = \int_0^{\gamma} \tau(\gamma)d\gamma = \frac{G\gamma^2}{2} = \frac{\tau^2}{2G} \qquad \text{(XI-2)}$$

Como modelo (y símbolo) de comportamiento elástico se tiene un muelle cuya rigidez (relación de

la fuerza al alargamiento del muelle F/Δl provocado por esta fuerza) es numéricamente igual al módulo de elasticidad del cuerpo (**Fig. XI-3)**.

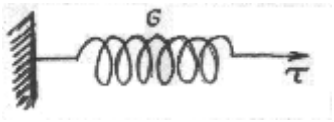


Figura XI-3.- Modelo de comportamiento elástico.

El comportamiento elástico durante el cizallamiento es inherente, en primer término, a los sólidos. La naturaleza de la elasticidad radica en el carácter reversible de las pequeñas deformaciones de los enlaces interatómicos o intermoleculares; dentro de los límites de deformaciones pequeñas la curva potencial de interacciones se aproxima mediante una parábola cuadrática a lo que corresponde la dependencia lineal de τ con γ. El módulo de elasticidad depende del carácter de las interacciones en el sólido, siendo, por ejemplo, para los cristales moleculares cerca de 10^8 N/m^2, y para los metales y cristales covalentes, 10^{11} N/m^2 o más. En este caso, el módulo de elasticidad depende de la temperatura solamente en un grado insignificante o, prácticamente, no depende.

Al mismo tiempo, la elasticidad puede tener una naturaleza completamente diferente, a saber, la variación de la configuración del sistema de partículas por acción de la tensión aplicada, a lo que corresponde el decrecimiento de la entropía (disminución de la probabilidad del estado) del sistema, por ejemplo, durante la coorientación de los segmentos de macromoléculas o de partículas láminas en una suspensión de arcilla. En este caso, la tendencia del cuerpo a restablecer su forma inicial está relacionada con el movimiento térmico que altera tal coorientación. El módulo de elasticidad (de elasticidad entrópica) depende en este caso sustancialmente de la temperatura, por ejemplo, es proporcional a la temperatura, y, de ordinario, tiene una magnitud mucho menor.

La dimensión del módulo de elasticidad es N/m^2, o sea, J/m^3; esto significa que, desde el punto de vista formal, el módulo de elasticidad, de conformidad con la expresión (XI-2), puede considerarse como el doble de la energía elástica que se almacena por unidad de volumen durante la deformación unitaria, en el caso de que sea posible una deformación del cien porciento. Sin embargo, es importante recalcar la siguiente circunstancia: para una tensión τ dada, de acuerdo con la misma expresión (XI-2), el cuerpo acumula tanta mayor densidad de energía elástica, cuanto más bajo es su módulo G.

La deformación elástica de los sólidos se observa hasta cierto valor límite de la tensión τ_c por encima del cual se produce la destrucción de los cuerpos frágiles (en tanto que para los cuerpos plásticos se inicia el flujo plástico). Esta tensión, que corresponde al límite de elasticidad para los cuerpos sólidos, caracteriza de este modo su resistencia mecánica.

3.-Comportamiento viscoso

El ***comportamiento viscoso*** (flujo viscoso) se caracteriza por la proporcionalidad de las tensiones y de las velocidades de deformación, es decir, por una dependencia lineal entre τ y la velocidad de cizallamiento $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$, y es descripta por la ***ley de Newton***:

$$\tau = \eta \frac{d\gamma}{dt} = \eta\dot{\gamma} \qquad \text{(XI-3)}$$

donde η es la viscosidad (la unidad de viscosidad es Pa.s = (N/m^2).s: 1 Pa.s es igual a 10 poises).

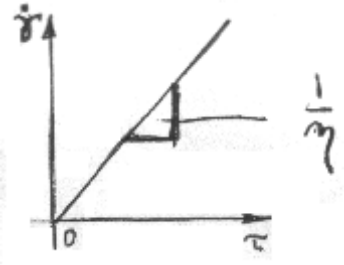


Figura XI-4.- Flujo viscoso.

Gráficamente **(Fig. XI-4)**, en las coordenadas $\dot{\gamma}$ vs τ, la ley de Newton corresponde a uma línea recta que pasa a través del origen de coordenadas; la inversa de la pendiente es igual a la viscosidad η. Este comportamiento viscoso ideal es totalmente irreversible tanto desde el punto de vista mecánico, como del termodinámico; después de cesar la acción de la tensión de cizallamiento, la forma inicial del cuerpo no se

restituye. El flujo viscoso es acompañado por disipación de energía: transformación en calor de todo el trabajo realizado; la velocidad de disipación de energía, es decir, la potencia disipada por unidad de volumen del cuerpo es igual a

$$W_d = \tau\dot{\gamma} = \eta\dot{\gamma}^2$$

Esta dependencia cuadrática de la potencia disipada con respecto a la velocidad es característica para el "rozamiento viscoso". Como modelo (y símbolo) de comportamiento viscoso de un cuerpo puede servir un cilindro, lleno de cierto medio viscoso y con un émbolo que no se adhiere estrechamente a las paredes del cilindro **(Fig. XI-5)**; en este caso se supone que la relación de la fuerza actuante a la velocidad de desplazamiento del émbolo F/(dl/dt) es numéricamente igual a la viscosidad η del líquido analizado.

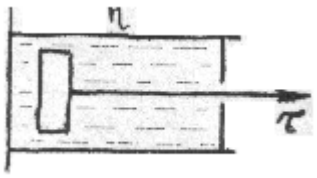


Figura XI-5.- Modelo del comportamiento viscoso.

La naturaleza del flujo viscoso está relacionada con la autodifusión, la transferencia de masa por efecto de actos consecutivos de intercambio de lugar entre los átomos o moléculas en su movimiento térmico. La tensión aplicada disminuye la barrera de potencial de este desplazamiento en una dirección y la aumenta en la dirección opuesta; como resultado, se pone de manifiesto, paulatinamente, una deformación macroscópica. De este modo, el flujo viscoso es un proceso térmicamente activado, y la viscosidad η muestra una dependencia exponencial característica con respecto a la temperatura. El conjunto de valores de η para los sistemas reales es extraordinariamente amplio. Así, por ejemplo, para los líquidos ordinarios poco viscosos como agua y masas fundidas metálicas es del orden de 10^{-2} poises (g/cm.s), es decir,10^{-3} Pa.s; los líquidos newtonianos altamente viscosos pueden tener valores de η miles y millones de veces (y los sistemas estructurados, también miles de millones de veces) más altos. La probabilidad de los eventos térmicamente activados (difusión) crece en el curso del tiempo incluso con una altura considerable de la barrera de potencial. Esta es la razón de que también los cuerpos (sólidos en las "condiciones comunes y corrientes") pueden mostrar un comportamiento semejante al de los líquidos, por ejemplo, en los procesos geológicos; en este caso la viscosidad puede ser de 10^{15} a 10^{20} Pa.s y aún más.

4.-Comportamiento plástico

La ***plasticidad*** (flujo plástico), a diferencia de los dos casos anteriores, representa un comportamiento no lineal, es decir, para el mismo no hay proporcionalidad entre las acciones y las deformaciones. Para los cuerpos plásticos ideales, con tensiones menores que *la tensión* ***limite de cizallamiento (límite de fluencia)*** γ^*, no se produce deformación ($\gamma = 0$ y $\dot{\gamma} = 0$) (se desprecian deformaciones elásticas por considerarlas insignificantes). Al llegar a la tensión $\tau = \tau^*$ comienza la deformación con una velocidad prefijada, es decir, comienza el flujo plástico, y este flujo en cierto intervalo de velocidades no requiere ya un aumento ulterior considerable de tensión **(Fig. XI-6)**. El flujo plástico, al igual que el viscoso, es irreversible mecánica y termodinámicamente. Sin embargo, la velocidad de disipación de energía en el flujo plástico es determinada por la velocidad de deformación:

$$W_d = \tau^*\dot{\gamma} \qquad \text{(XI-5)}$$

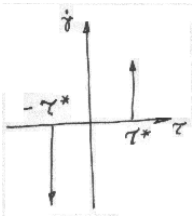


Figura XI-6.- Flujo plástico.

Esta relación es característica para el "rozamiento seco", es decir, corresponde a la ***ley de rozamiento de Coulomb*** $F_{roz} = f_{roz}F_N$. De acuerdo con ello, pueden servir como modelo (y símbolo) de comportamiento plástico de un material dos superficies, p.ej., dos tablas con un coeficiente de rozamiento f_{roz}, apretadas una

contra la otra con una fuerza F_N (normal a las tablas) de modo que la fuerza tangente F_{roz} que se produce será numéricamente igual a la tensión límite de cizallamiento del material considerado (**Fig. XI-7**).

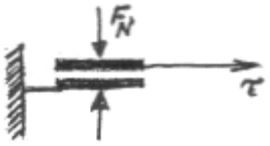


Figura XI-7.- Modelo de plasticidad.

La naturaleza de la plasticidad es el conjunto de procesos de ruptura y reestructuración de los enlaces interatómicos, los cuales, cuando se trata de cuerpos cristalinos, se desarrollan habitualmente con la participación de peculiares defectos lineales móviles, las dislocaciones. La dependencia entre la plasticidad y la temperatura puede diferenciarse, sustancialmente, de la misma para un líquido newtoniano. En determinadas condiciones (incluyendo las de temperatura) distintos cristales iónicos y moleculares muestran un comportamiento próximo al plástico: naftaleno, AgCl, NaCl, etc.; la plasticidad es característica para muchos metales mono y policristalinos. En este caso, los valores de τ^* pueden encontrarse en el intervalo desde 10^5 hasta 10^9 N/m^2. Al mismo tiempo, la plasticidad es típica para diversas estructuras dispersas: polvos (incluyendo la nieve y la arena) y pastas. Aquí, el mecanismo del flujo plástico consiste en un conjunto de procesos de destrucción y restablecimiento de los contactos entre las partículas de la fase dispersa. Un cuerpo plástico, a diferencia de uno líquido, después de quitar la tensión mantiene la forma que se le ha dado. Cabe señalar que precisamente la plasticidad (del griego πλαστοσ = fácil de modelar) del barro crudo sirvió de base para el primer oficio de artesano, la alfarería.

5.-Modelos compuestos

Los anteriores son los tres casos más simples del comportamiento mecánico y los modelos reológicos que les corresponden. Al combinarlos, se pueden obtener distintos modelos más complicados que describen las propiedades reológicas de los más diversos sistemas. Téngase, además, en cuenta que cada combinación concreta se considera, habitualmente, en un determinado régimen de deformación característico para dicha combinación, en el cual se revelan las propiedades cualitativamente nuevas del modelo dado en comparación con las propiedades de sus elementos.

Analicemos algunas combinaciones típicas de modelos reológicos más simples.

6.-Comportamiento viscoelástico

1.-Modelo de Maxwell. Este modelo representa la unión en serie de la elasticidad y de la viscosidad **(Fig. XI-8)** dando un comportamiento ***viscoelástico***.

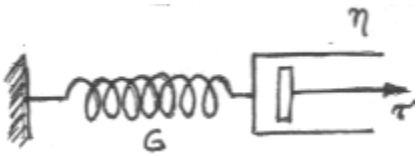


Figura XI-8.- Modelo de Maxwell del comportamiento viscoelástico.

La unión en serie de tales elementos, de acuerdo con la tercera ley de Newton, significa que sobre las partes constituyentes del modelo actúan fuerzas iguales (de la tensión de cizallamiento τ) y las deformaciones de los elementos elástico γ_G y viscoso $\gamma(\eta)$ se suman:

$$\gamma = \gamma_G + \gamma(\eta) = \frac{\tau}{G} + \int_0^t \frac{\tau}{\eta} dt \qquad \text{(XI-6)}$$

donde γ es la deformación total.

Se suman también las velocidades de deformación:

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_G + \dot{\gamma}(\eta) \qquad \text{(XI-7)}$$

El régimen característico en que se manifiesta la especificidad del comportamiento mecánico de este modelo es la deformación rápida ("instantánea") hasta el valor de la deformación γ_o y, después, su

mantenimiento en este nivel, es decir, $\gamma = \gamma_o$ = constante. En el momento inicial (t = 0) la deformación del elemento viscoso es igual a cero, de modo que toda la deformación (y todo el trabajo realizado) resulta concentrada en el elemento elástico. Por consiguiente, la tensión inicial es igual a $\tau_o = G\gamma_o$. Bajo la acción de esta tensión tiene lugar la deformación del elemento viscoso. Puesto que la deformación total es constante, se produce la disminución de la deformación del elemento elástico y, como consecuencia, la caída de la tensión. A condición de γ = constante, la expresión **(XI-7)** se pone en la forma

$$\frac{1}{G}\cdot\frac{d\tau}{dt} + \frac{\tau}{\eta} = 0 \qquad \text{(XI-8)}$$

La integración de esta ecuación, tomando como condición inicial $\tau(t = 0) = \tau_o = G\gamma_o$ da

$$\tau = \tau_o \exp(-t/t_r) \qquad \text{(XI-9)}$$

La magnitud $t_r = \eta/G$, tiene dimensión de tiempo y se denomina ***periodo de relajación***. Corresponde, gráficamente, al punto de intersección de la tangente de la curva τ vs. t en t = 0 con el eje de abscisas **(Fig. XI-9)**.

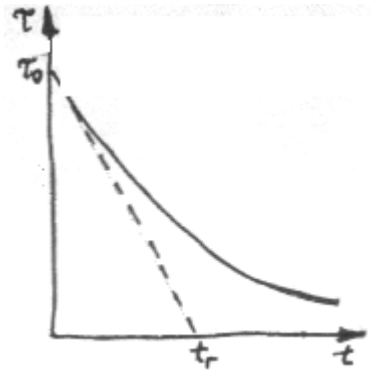


Figura XI-9.- Relajación de las tensiones en el modelo de Maxwell.

Esta caída paulatina en el tiempo de las tensiones ***(relajación de las tensiones)*** es característica para el sistema ***viscoelástico*** considerado. En este caso tiene lugar la disipación en el elemento viscoso de la energía que inicialmente fue "almacenada" en el elemento elástico; como resultado, el comportamiento del sistema resulta irreversible tanto mecánica como termodinámicamente.

Para plazos de acción largos un sistema de este tipo resulta poseer propiedades próximas a las de un líquido, mientras que si los tiempos de acción de la tensión de cizallamiento aplicada son mucho menores que el período de relajación, el sistema se comporta como un sólido elástico. A título de ejemplo pueden mencionarse el flujo de los glaciares y otros procesos de deformación de las rocas.

2.-El ***modelo de Kelvin*** representa la unión paralela de los mismos elementos lineales: la elasticidad y la viscosidad **(Fig. XI-10)**.

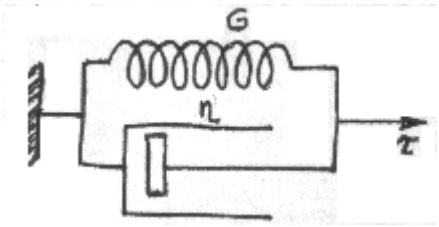


Figura XI-10.- Modelo de Kelvin.

En este caso las deformaciones de ambos elementos son iguales y las tensiones de cizallamiento se suman: $\tau = \tau_G + \tau(\eta)$. Aquí, el régimen más interesante de deformación es la aplicación de la tensión constante de cizallamiento $\tau = \tau_o$ = constante. A diferencia del modelo de Maxwell, el elemento viscoso no permite que se realice inmediatamente la deformación del elemento elástico. Como resultado, la deformación total se desarrolla en el tiempo tan sólo paulatinamente, y su velocidad es descripta como:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{\tau(\eta)}{\eta} = \frac{\tau_o - \tau_G}{\eta} = \frac{\tau_o - G\gamma}{\eta} \qquad \text{(XI-10)}$$

La integración de esta ecuación da la dependencia de la deformación con respecto al tiempo en la siguiente forma:

$$\gamma = \frac{\tau_o}{G}[1 - \exp(-t/t_r)] \qquad \text{(XI-11)}$$

A ello le corresponde el incremento -que se retarda paulatinamente- de la deformación (**Fig. XI-11**) hasta llegar al límite $\gamma_{máx} = \tau_o/G$ que es determinado por el módulo de elasticidad del elemento de Hooke.

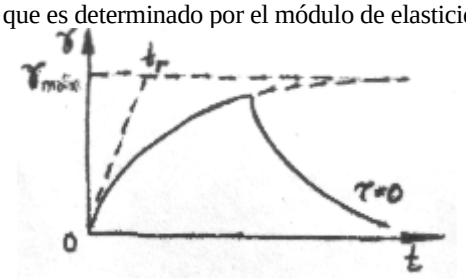


Figura XI-11.-Efecto elástico residual en el modelo de Kelvin.

Este proceso lleva el nombre de ***efecto elástico*** residual y se manifiesta en los sistemas "solidiformes" con comportamiento elástico. El comportamiento elástico es mecánicamente reversible: la eliminación de la tensión conduce a la disminución paulatina de la deformación hasta llegar a cero a costa de la energía acumulada por el elemento elástico, es decir, conduce al restablecimiento de la forma inicial del cuerpo. Al mismo tiempo, a diferencia de un cuerpo verdaderamente elástico, el proceso de deformación del cuerpo elástico es termodinámicamente irreversible, ya que en este caso se produce la disipación de energía en el elemento viscoso. Este modelo corresponde, por ejemplo, al amortiguamiento de las oscilaciones mecánicas en la goma.

7.-Aparición de tensiones

Introduzcamos ahora en nuestro análisis un elemento no lineal. Un modelo interesante que describe la aparición de las tensiones internas es la combinación paralela del elemento elástico y del rozamiento seco **(Fig. XI-12)**.

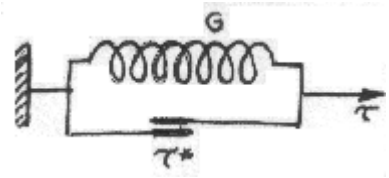


Figura XI-12.- Modelo de aparición de tensiones internas.

Cuando la tensión aplicada τ supera el límite de fluencia ($\gamma > \gamma^*$) surge la deformación $\gamma = (\tau - \tau^*)/G$, que condiciona la acumulación de la energía por el elemento elástico. Si, además, en este caso $\tau < 2\tau^*$, entonces, después de quitar la tensión, debido a la acción del elemento del rozamiento seco, en el cuerpo queda una tensión "congelada" igual a $(\tau - \tau^*)$ y de signo opuesto a la tensión inicial (es evidente que el valor absoluto de dicha tensión no puede superar τ^*).

8.-Comportamiento viscoplástico

Tomemos, finalmente, el ***modelo de Bingham*** el cual reviste especial interés entre las combinaciones de dos elementos reológicos simples, debido a la descripción de estructuras coloidales, por ejemplo, de dispersiones acuosas de minerales arcillosos. Se trata de la unión paralela de un elemento viscoso newtoniano y de un elemento culombiano de rozamiento seco, dando el comportamiento ***viscoplástico*** **(Fig. XI-13**).

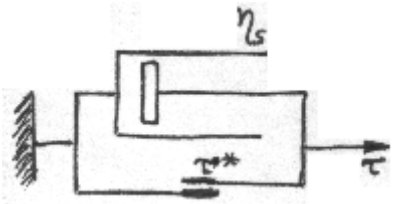


Figura XI-13.- Modelo de Bingham del comportamiento viscoplástico.

Por cuanto los elementos son paralelos, sus deformaciones resultan iguales, y las tensiones en los elementos se suman, con la particularidad de que en el elemento culombiano la tensión no puede superar al límite de cizamiento τ^*. Por consiguiente, la velocidad de deformación definida por el elemento viscoso debe ser proporcional a la diferencia entre la tensión actuante límite de cizallamiento:

$$\gamma = (\tau - \tau^*)/\eta_B \qquad \text{(XI-12)}$$

Cuando $\tau < \tau^*$ la deformación no se produce **(Fig. XI-14)**.

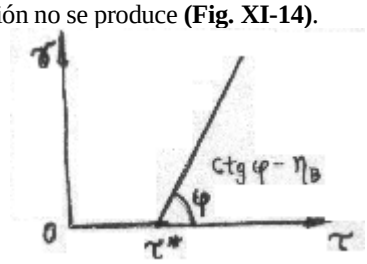


Figura XI-14.- Comportamiento viscoplástico.

9.-Comportamientos más complejos

Para describir el comportamiento reológico de los sistemas reales especialmente, para una amplia variación de las condiciones (de los tiempos, de las tensiones), con frecuencia es necesario recurrir a combinaciones más complejas, que incluyen a los modelos reológicos más simples que se acaban de examinar. Así, en particular, el sistema puede caracterizarse no por uno, sino por varios tiempos de relajación (o por un espectro entero). En este caso los modelos reológicos se complican y se hace también complicada la descripción matemática de tales modelos.

Uno de los métodos que facilita la resolución de tales problemas es la incorporación de las llamadas analogías eléctromecánicas, o sea, la simulación de las propiedades reológicas valiéndose de circuitos eléctricos. Esto se basa en la identidad formal de la expresión matemática de las leyes de paso de la corriente eléctrica y de las leyes de deformación de los cuerpos sólidos y líquidos. Así, por ejemplo, es lícito identificar la energía $G\gamma^2/2$ acumulada por un muelle con la energía de un condensador cargado $q^2/2C$, y la disipación de energía por el elemento viscoso $\eta\gamma^2$, con el desprendimiento de calor RI^2 en una resistencia óhmica. Esta circunstancia da la posibilidad, por ejemplo, de describir y simular la relajación de las tensiones mecánicas en el modelo de Maxwell mediante la caída de la tensión eléctrica durante la descarga de un condensador sobre una resistencia en un circuito con constante de tiempo $t = RC = \eta/G$.

Al mismo tiempo, el comportamiento de los sistemas reales no siempre se logra describir con la ayuda de tales modelos (incluso complejos) cuyos elementos poseen parámetros constantes que no varían en el proceso de deformación G, η, τ^* o su combinación. En estos casos es necesario utilizar modelos con parámetros variables, por ejemplo, modelos que incluyen elementos de elasticidad no lineal $G = G(\gamma)$, de viscosidad no lineal $\eta = \eta(\gamma)$ y de límite variable de fluencia, es decir, de endurecimiento $\tau^* = \tau^*(\gamma)$.

10.- Formación de estructuras en los sistemas dispersos

La formación de estructuras en los sistemas dispersos es resultado de los procesos de cohesión de partículas que se desarrollan espontáneamente (ventajosos desde el punto de vista termodinámico) y que conducen a la disminución de la energía libre del sistema. Los procesos de coagulación de la fase dispersa o de condensación de la sustancia en los lugares de contacto de las partículas son ejemplos de dichos procesos de cohesión. El desarrollo de retículos espaciales (estructuras dispersas) constituye la base de la capacidad del sistema disperso de intervenir, en este caso, en una calidad nueva en comparación con el estado inicial (no ligado), a saber, de convertirse en material con propiedades mecánicas determinadas.

11.-Resistencia mecánica

Una importantísima característica mecánica del material es su resistencia mecánica P_c (dimensión: N/m^2) cuya magnitud determina la capacidad del material de oponerse a la destrucción por acción de tensiones exteriores: por cizallamiento, como se ha expuesto en el párrafo anterior, o por desprendimiento.

Para un amplio conjunto de estructuras dispersas de tipo globular, el valor de P_c está condicionado por el conjunto de las fuerzas de cohesión de las partículas en los lugares de su contacto mutuo, o sea, por la resistencia mecánica p_1 de los contactos individuales entre las partículas y su número por unidad de superficie de destrucción (χ, m^{-2}). En esta aproximación aditiva

$$P_c \approx \chi p_1 \qquad \text{(XI-13)}$$

donde p_1 es la resistencia mecánica media de los contactos (dimensión: unidades de fuerza). Las dos magnitudes, p_1 y χ, son susceptibles de evaluación experimental y teórica directa e independiente.

La magnitud χ es determinada por la geometría del sistema, en primer término, por el tamaño de las partículas r y por la densidad de su empaquetamiento. Esta última se caracteriza por la porosidad de la estructura Π, o sea, por la relación del volumen de los poros V_p al volumen total de la estructura porosa V, es decir $\Pi = V_p/V$. La dependencia de χ con r y Π puede calcularse basándose en los datos acerca del grado de dispersión de las partículas, y la porosidad de las muestras y utilizando modelos determinados de estructuras de sistemas dispersos. En el caso más simple de estructuras monodispersas friables con partículas esféricas que forman cadenas cruzadas que incluyen, por término medio, <n> partículas de nudo a nudo **(Fig. XI-15)**, esta dependencia para las porosidades $\Pi \geq 48$ % puede describirse mediante las siguientes relaciones:

$$\chi = \frac{1}{(2r)^2 \langle n \rangle^2} \qquad \text{(XI-14)}$$

$$\Pi = 1 - \frac{\pi}{6\langle n \rangle^3}(3\langle n \rangle - 2) \qquad \text{(XI-15)}$$

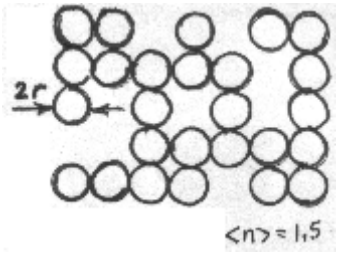


Figura XI-15.- Modelo de estructura dispersa globular.

En primera aproximación, para estructuras no muy friables, se puede tomar que

$$\chi \approx \frac{1}{(2r)^2} \qquad \text{(XI-14a)}$$

Este proceder permite evaluar los posibles valores de la magnitud χ en sistemas reales: para partículas con diámetro $2r \approx 100$ μm la magnitnd χ no supera los 10^3 - 10^4 contactos por cm^2; para un diámetro $2r \approx 1$ μm, dicha magnitud puede ser de 10^7 a 10^8, y para un diámetro $2r \approx 10$ nm puede llegar a valores de $\chi \approx$ $l0^{11}$ - $l0^{12}$ contactos por cm^2. (Considerando la polidispersidad y anisometría de las partículas se introducirán variaciones en los valores dados).

Se sobreentiende que esta "geometría" del sistema está predeterminada, a su vez, por su "historia", es decir, el conjunto de procesos químicos y fisicoquímicos de formación de partículas, con dimensiones determinadas, de la fase dispersa durante la dispersión o condensación. Sin embargo, los aspectos fisicoquímicos y químicos intervienen en una medida y diversidad todavía mayores en la característica p_1 de la resistencia mecánica de los contactos individuales, o sea, en la fuerza de cohesión entre las partículas individuales. Dependiendo del carácter de las fuerzas que condicionan la cohesión de las partículas, los contactos pueden dividirse convencionalmente en dos grupos principales: ***contactos de coagulación y contactos de fase***.

Esta descripción se refiere a las estructuras dispersas de tipo globular en las cuales el "esqueleto" continuo -portador de la resistencia mecánica- se forma como resultado de cohesión de las partículas individuales de la fase dispersa durante la transformación del sistema disperso libre en ligado; nuestro examen

se limita, precisamente, a estas estructuras. Existen además otros tipos de estructuras, por ejemplo, alveolares (en espumas y emulsiones solidificadas) donde el "esqueleto" viene representado por películas continuas del medio de dispersión "solidiforme"; tales estructuras son características para una serie de sistemas macromoleculares y pueden aparecer, en particular, durante la separación por condensación de una nueva fase en las mezclas de polímeros.

12.-Contactos de coagulación. Tixotropía.

En los ***contactos de coagulación*** la interacción de las partículas se limita a su "contacto mutuo", ya sea a través de las capas intercaladas de equilibrio del medio de dispersión (que se conservan) (**Fig. XI-16a**), o bien, al directo (**Fig. XI-16b**).

Figura XI-16.-Contactos de coagulación entre partículas.

Tales contactos se producen, por ejemplo, si se supera la barrera de potencial de DLVO (o en su ausencia), y corresponden en este caso a la ubicación de las partículas en el mínimo de potencial primario (próximo).

Son características para las estructuras con tales contactos reversibilidad y una baja resistencia mecánicas, o sea, la capacidad de restituirse espontáneamente después de la destrucción mecánica ***(tixotropia)***.

La resistencia mecánica del contacto de coagulación (fuerza de cohesión de las partículas) es determinada por las fuerzas superficiales de interacción molecular y, en el caso típico de interacción de partículas esféricas, de acuerdo con la ecuación (IX-17) es igual a

$$p_1 = \left| F(h_o) \right| \approx \frac{A^* r}{12(h_o)^2}$$

Aquí A^* es la constante de Hamaker (teniendo en cuenta el medio); h_o, el huelgo de equilibrio entre las partículas, y r, el radio de curvatura de las partículas en el lugar de su contacto. En este caso, la energía de cohesión en el contacto, de acuerdo con la expresión (IX-19), es igual a

$$u_k \approx \frac{A^* r}{12 h_o}$$

Sea, por ejemplo, que el contacto de coagulación está formado por dos partículas esféricas con dimensiones $r \approx 1\mu m$ o, lo que en el caso dado es lo mismo, por partículas más voluminosas que realizan el contacto mediante sus aristas de radio de curvatura $r \approx l\mu m$. Entonces, encontrándose los valores de h_o dentro de los límites desde varios Å hasta 10 Å y con $A^* \leq l0^{-19}$ J, se tiene $p_1 \sim 10^{-7} - 10^{-9}$ N; la energía de cohesión u_k en este caso es de varias unidades de 10^{-17} J, es decir, es mucho mayor que la magnitud de k_BT (para $T \approx 293$ K $k_BT \approx 4.10^{-21}$ J). Para partículas coloidales con radio $r \approx 100$ Å en las mismas condiciones, se obtienen los valores de $p_1 \approx 10^{-9} - 10^{-10}$ N y de $u_k \approx 10^{-19}$ J, lo cual se encuentra ya en el límite de observaciones experimentales para el contacto individual; por el contrario, para partículas esféricas macroscópicas (molecularmente lisas), siendo $r \approx 1$ mm, se halla que $p_1 \approx 10^{-5} - 10^{-4}$ N y $u_k \approx 10^{-14}$ J, lo que, totalmente, está sujeto a mediciones directas. Es innecesario subrayar que todos los números mostrados se refieren a sistemas liófobos caracterizados por tensiones interfaciales σ del orden de diez o más mJ/m^2, cuando la constante de Hamaker $A^* \approx 24\pi h^2\sigma$ alcanza el valor de $\sim 10^{-19}$ J. En este caso, en el contacto que corresponde al mínimo de potencial primario (próximo) se realiza tal cohesión de partículas que no puede superarse por su movimiento browniano.

Por otra parte, para tensiones interfasiales σ pequeñas, por ejemplo, del orden de décimas (y centésimas) de mJ/m^2, es decir, para $A^* \approx 10^{-21} - 10^{-22}$ J, hallamos para partículas con $r \approx l\mu m$, en la misma aproximación, que $p_1 \leq l0^{-10}$ N y $u_k \approx l0^{-19} - 10^{-20}$ J; esto significa que en semejante sistema -*liófilo*- la cohesión puede superarse debido a la energía del movimiento browniano de las partículas que, de este modo, se opondrá a la formación de estructuras.

En el caso de total desalojamiento del medio del huelgo (durante la ruptura de la envoltura de adsorción - solvatación o en el vacío) se consigue un contacto directo "puntual" (por una o por varias celdillas atómicas) de partículas (véase la **Fig. XI-16b**). En este caso, junto con las fuerzas de van der Waals en la cohesión de las partículas pueden participar también las fuerzas de corto alcance (de valencia) que se realizan

en el área del contacto directo. Su aportación a la resistencia mecánica del contacto puede evaluarse por el orden de magnitud como $p_1 \approx Ne^2/b^2 4\pi\varepsilon\varepsilon_o$, donde *N* es el número de enlaces valencia que aparecen en el contacto, e, la carga del electrón; y b, la distancia interatómica característica (de varios Å). Siendo así, para *N* aproximadamente igual a varias unidades, se halla que $p_1 \approx 10^{-8}$ N y menos, es decir, para partículas del orden de 1 micrón o mayores en sistemas liófobos, la aportación de las fuerzas de corto alcance a la resistencia mecánica del contacto resulta del mismo orden (o menor) que la de las fuerzas de van der Waals.

Si retornamos ahora a la evaluación de la resistencia mecánica de una estructura de coagulación formada por partículas del orden de 1 micrón, más o menos densamente empaquetadas, resultará que (para un sistema liófobo siendo $A^* \approx 10^{-19}$ J) se obtiene $P_c \approx \chi p_1 \sim (1/2r)^2 A^* r/2(h_o)^2 \sim 10^4$ N/m^2. Tratándose de una suspensión o polvo, el valor hallado de P_c tiene el sentido de la tensión límite de cizallamiento τ^*. Para un sistema de dispersión más gruesa con partículas de dimensiones $r \approx 100$ μm este valor ya será tan sólo $\sim 10^2$ N/m^2, lo que es característico para los sistemas fácilmente movibles, por ejemplo, para la arena en un reloj de arena. Por el contrario, para una estructura altamente dispersa con partículas de r ~ 100 Å, este valor es 10^6 N/m^2 o más, lo que corresponde ya a una resistencia sustancial al movimiento.

Por otra parte, un medio liquido afín y la adsorción de sustancias tensioactivas pueden disminuir la energía interfasial σ y la constante compleja de Hamaker en 2 ó 3 órdenes de magnitud o más. En un sistema liofilizado de este tipo, la energía y la fuerza de cohesión de las partículas resultan, de este modo, en varios órdenes inferiores; y si en un sistema poco concentrado corresponde a ello la conservación de la estabilidad de agregación, en un sistema altamente concentrado donde las partículas se han puesto en contacto "mecánicamente", la liofilización se manifiesta en la disminución sustancial de la resistencia a la deformación τ^*, es decir, en la plastificación del sistema.

13.-Contactos de fase

En los contactos de fase la cohesión de las partículas es condicionada por las fuerzas de cohesión de corto alcance que se realizan en el área que por sus dimensiones lineales supera considerablemente la celdilla elemental, es decir, la cohesión se realiza por lo menos mediante 10^2 - 10^3 enlaces interatómicos. En este caso, la superficie de contacto puede asemejarse a un sector del borde de grano en un material policristalino, y la transición desde el volumen de una partícula hacia el de la otra se efectúa continuamente "dentro de una fase" (véase la **Fig. XI-17**), lo cual motiva el término utilizado. El valor mínimo de la resistencia mecánica de tales contactos se puede evaluar como $p_1 \approx 10^2 e^2/b^2 4\pi\varepsilon\varepsilon_o \approx 10^{-7}$ N.

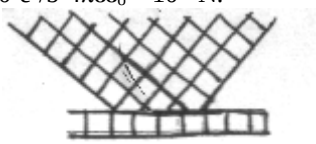


Figura XI-17.-Contactos de fase entre partículas.

Está claro que semejante evaluación se ve justificada tan sólo dentro de los límites del orden de magnitud; la consideración de la especificidad de los enlaces químicos permite introducir correcciones para materiales concretos. Por cuanto el contacto de fase con un área $a_k \sim (10^2 - 10^3)b^2 \sim 10^{-17} - 10^{-16}$ m^2 puede considerarse carente de defectos, éste posee la resistencia mecánica teórica de un sólido ideal. Con este enfoque se obtiene que los valores mínimos de $p_1 \approx P_{id} a_k$ para cuerpos poco resistentes y fácilmente fusibles son aproximadamente varias unidades de 10^9 N/m^2 x varias unidades de 10^{-17} m$^2 \approx 10^{-8}$ N; para cristales iónicos y metales de resistencia mecánica media resultan del orden de 10^{-7} N, y para materiales altamente resistentes con alto punto de fusión llegan a 10^{-6} N o más. Con el desarrollo del área a_k la resistencia mecánica del contacto de fase aumenta alcanzando valores todavía más altos (10^{-4} - 10^{-3} N). En el caso límite de un material policristalino continuo (por ejemplo, de un metal) se llega a la resistencia mecánica de la cohesión en el borde de los granos.

Al pasar a la evaluación de la resistencia mecánica de una estructura con contactos de fase se descubre que los valores de $P_c \approx \chi p_1$ abarcan un intervalo muy amplio desde 10^4 N/m^2 (0,1 kg/cm^2) hasta 10^8 N/m^2 y aún más amplio. Esto, dependiendo del grado de dispersión (el número de contactos por unidad de área) y la resistencia mecánica media de un contacto aislado, es decir, dependiendo de la naturaleza química de las partículas y de todo el conjunto de las condiciones fisicoquímicas de conformación de la estructura dada, A diferencia de los contactos de coagulación, los contactos de fase se destruyen irreversiblemente.

En cierto sentido, la formación de los contactos de fase puede considerarse como resultado de la ***coalescencia parcial*** de las partículas sólidas debido al aumento del área de contacto directo entre éstas, al pasar desde el contacto mutuo "puntual" a la interacción cohesiva en un área considerable (en comparación con las dimensiones atómicas). En algunos casos tal transición puede efectuarse paulatinamente, por ejemplo, mediante la transferencia por difusión de la sustancia hacia la zona de contacto por sinterización. Sin embargo, como demuestran las observaciones experimentales directas, esta transición, con mayor frecuencia, se opera en forma

de salto o escalón.

Precisamente esta situación se revela invariablemente, si la aparición del contacto de fase está relacionado con la necesidad de superar la barrera energética determinada por el trabajo de formación del germen-contacto estable en las condiciones dadas, el puente primario entre las partículas. Su aparición y el subsiguiente desarrollo pueden ser resultado de la deformación plástica conjunta de las partículas en los lugares de su contacto bajo la acción de tensiones mecánicas que sobrepasan el límite de fluencia del material de las partículas. De conformidad con las ideas de Polak, la aparición de un germen-contacto puede tener lugar también durante la separación de una nueva fase a partir de soluciones metaestables en la zona de contacto entre los pequeños cristales en formación; la agregación de los cristales conduce, en este caso, a la formación de agregados policristalinos altamente dispersos.

14.-Mediciones experimentales

La transición desde los contactos de coagulación hacia los de fase con la determinación de los parámetros energéticos y geométricos de este proceso (del trabajo de formación y de las dimensiones del germen-contacto crítico) se puede observar experimentalmente, basándose en la medición directa de las fuerzas de cohesión en los contactos entre las partículas individuales.

El principio de tales experimentos radica en lo siguiente. Dos cristales pequeños se ponen en contacto en una solución que es sobresaturada respecto a los mismos y se mantienen en el régimen dado de contacto entre ellos, variando dentro de amplios límites la sobresaturación del medio, el tiempo de contacto, el esfuerzo con que un cristal se aprieta contra otro, las adiciones de diferentes sustancias tensioactivas, etc. Después, a las partículas se aplica un esfuerzo que las separa en diferentes lados y se mide la resistencia mecánica del contacto p_1.

Estos experimentos revelan habitualmente una alta dispersión de los resultados, la que corresponde a las condiciones reales de formación de microcontactos entre los distintos sectores de la superficie geométrica y energéticamente heterogénea de las partículas reales. En la **Fig. XI-18**, a título de ejemplo, se dan los resultados en forma de histograma de experimentos referentes a la medición de las fuerzas de cohesión entre dos cristales diminutos de yeso dihidratado $CaS0_4.2H_20$ en soluciones sobresaturadas de sulfato de calcio.

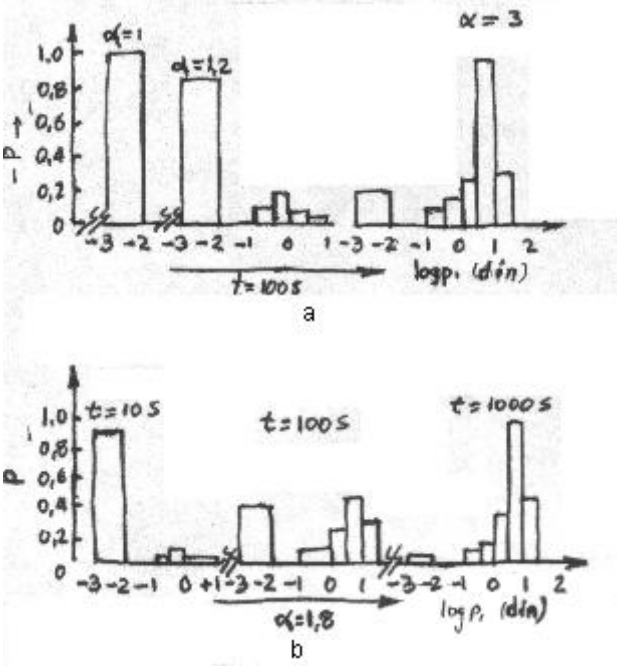


Figura XI-18.- Histogramas de distribución de la resistencia mecánica de los contactos entre cristales de yeso dihidratado en soluciones sobresaturadas de sulfato de calcio cuando varían a) la sobresaturación de la solución α, b) el tiempo de contacto t.

En abscisas se marcan los valores de los logaritmos de la resistencia mecánica de los contactos, y por el eje de ordenadas, la parte ρ de los contactos que acusan resistencia mecánica en el intervalo dado de los valores de p_1. Aquí $\alpha = c/c_o$ es la sobresaturación de la solución (c y c_o son, respectivamente, la concentración de la solución y la solubilidad del yeso dihidratado), y t, el tiempo en que los cristales están en contacto. En la **Fig. XI-18** se ve que entre los cristales aparecen contactos ya sea con resistencia mecánica $p_1 \leq 10^{-7}$ N $=10^{-2}$ dinas (contactos de coagulación), o bien con la resistencia mecánica $p_1 \geq 10^{-6}$ N $= 10^{-1}$ dinas (contactos de fase).

En este caso, el aumento de la sobresaturación (véase la **Fig. XI-18a**) y del tiempo de estar en contacto (véase la **Fig. XI-18b**) no da lugar al crecimiento suave de la resistencia mecánica de los contactos de coagulación y a su paso paulatino a los de fase (correspondería a ello un desplazamiento suave del máximo en el histograma).

El aumento de la resistencia mecánica se produce mediante un salto: aparece el segundo máximo, separado del primero por varios órdenes de magnitud, p_1, que corresponde a la aparición de nuevos contactos de fase (cualitativamente nuevos), cuya proporción y resistencia mecánica media crecen a medida que lo hace la sobresaturación y el tiempo de contacto entre las partículas. El desplazamiento paulatino a la derecha de este segundo máximo está condicionado por el crecimiento del puente de cristalización primario que se genera (por vía de fluctuación) en el huelgo entre las partículas. De modo análogo se logra observar la aparición de los contactos de fase durante la separación de las partículas de una nueva fase amorfa, tanto inorgánica como orgánica, a partir de una solución metaestable, en el caso de su deformación plástica mutua, de su sinterización, etc.

Por cuanto los contactos entre las partículas son portadores principales de la resistencia mecánica de las estructuras dispersas, la investigación de las leyes generales y del mecanismo de formación de los contactos en diferentes condiciones fisicoquímicas sirve para elaborar métodos eficaces de dirección de las propiedades mecánicas de las estructuras dispersas y de los materiales confeccionados a base de éstas.

15.-Estructuras dispersas

Dependiendo del tipo prevaleciente de contactos entre las partículas, las estructuras dispersas se pueden dividir convencionalmente en dos grupos principales: estructuras de coagulación y estructuras con contactos de fase.

16.-Estructuras de coagulación

Las estructuras de coagulación se forman cuando el sistema disperso pierde la estabilidad de agregación; con un contenido suficiente de la fase dispersa se asegura el reforzamiento de todo el volumen del sistema disperso. El contenido correspondiente de la fase dispersa coloidal capaz de "solidificar" el medio de dispersión líquido puede ser muy pequeño (en especial, para partículas marcadamente anisométricas): por ejemplo, tan sólo varios tantos por ciento, en masa, para las "escamas" de las arcillas bentoníticas, y mucho menos aún para las partículas filiformes de V_2O_5.

Como ya se ha expuesto antes, la propiedad característica de las estructuras de coagulación, junto con la resistencia mecánica relativamente baja, es su reversibilidad con respecto a las acciones mecánicas, o sea, la capacidad de restitución espontánea después de las destrucciones mecánicas (en un medio de dispersión móvil); esta propiedad lleva el nombre de ***tixotropía***.

Las estructuras dispersas de coagulación se forman por pigmentos y rellenos de los barnices, pinturas y polímeros. Un ejemplo característico de estructuras tixotrópicas lo representan los retículos espaciales que aparecen en las dispersiones de arcillas durante su coagulación bajo la acción de electrólitos; debido a su capacidad de formar estructuras en medios acuosos, las arcillas altamente dispersas (bentonitas, montmorillonitas) se utilizan ampliamente como componente principal de las soluciones lavadoras de sondeo (véase el punto 19 del presente capítulo).

17.-Estructuras con contactos de fase

Las estructuras dispersas con contactos de fase se forman en las más diversas condiciones fisicoquímicas, incluyendo las de sinterización y prensado de los polvos. Las estructuras dispersas con contactos de fase que se producen en el proceso de separación (condensación) de una nueva fase a partir de las soluciones metaestables o de las masas fundidas se suelen denominar ***de condensación***. Si, además, en este caso las partículas que forman la estructura tienen un carácter manifiestamente cristalino, tales estructuras reciben el nombre de estructuras de condensación-cristalización o, simplemente, ***de cristalización*** (en oposición a las estructuras de condensación a partir de nuevas formaciones amorfas). La aparición de las estructuras de cristalización constituye la base de la obtención de metales policristalinos durante la colada, así como de la formación de muchas rocas. En los trabajos de E. E. Segálova, V. B. Ratínov, A. F. Polak y col. se pone de manifiesto el papel jugado por la formación de estructuras de condensación-cristalización en el proceso de creación de la piedra artificial durante la solidificación de los cementos y hormigones. Las estructuras de este tipo se forman también durante el "apelmazamiento" de materiales áridos, en especial, de los fuertemente higroscópicos, es decir, durante la recristalización acompañada de crecimiento de los contactos entre las partículas en las condiciones de humedad variable. Este fenómeno complica muchos procesos tecnológicos importantes, por ejemplo, la carga de los depósitos a partir de las tolvas, dosificación de los preparados farmacológicos, el transporte y la introducción de los abonos minerales; la cristalización de las parafinas del

petróleo dificulta su transporte, en particular, a temperaturas bajas, etc.

De este modo, si bien en unos casos (durante la obtención de materiales) se requiere asegurar el desarrollo óptimo de la estructura de cristalización, en otros casos, por el contrario, es necesario crear condiciones fisicoquímicas que inhiban, al extremo, su desarrollo.

Un ejemplo relativamente simple y al mismo tiempo "clásico" de formación de la estructura dispersa de cristalización es la solidificación del yeso cocido (hemihidrato) durante su interacción con el agua, de acuerdo con la reacción

$$CaSO_4.0{,}5H_2O + 1{,}5H_2O \rightarrow CaSO_4.2H_2O$$

En un amplio intervalo de temperaturas el yeso dihidratado $CaSO_4.2H_20$ es termodinámicamente un compuesto más estable que el hemihidrato. A 20º C la solubilidad del dihidrato en agua es de aproximadamente 2 g/L, y del hemihidrato, de 6 a 8 g/L (dependiendo de la modificación). Esta es la razón por la cual la fase líquida de una suspensión acuosa lo suficientemente concentrada de yeso cocido, interviniendo como solución saturada con respecto al hemihidrato, representa al mismo tiempo una solución muy sobresaturada con respecto al dihidrato. En estas condiciones tiene lugar la separación de unra nueva fase dispersa coloidal que consta de pequeños cristales de yeso dihidratado, los cuales, junto con las partículas de la sustancia aglutinante inicial (yeso cocido, o sea, hemihidrato), forman al principio una estructura de coagulación.

La disminución de la sobresaturación debido a la separación de una nueva fase se compensa mediante la disolución de nuevas porciones de hemihidrato de modo que los cristales diminutos de yeso dihidratado se forman y crecen en condiciones de sobresaturación sostenida de la solución. La magnitud de la sobresaturación y la duración de su existencia dependen de la relación entre la velocidad de introducción de la sustancia en la solución por disolución del yeso hemihidratado (es evidente que a ello contribuye el alto grado de dispersión de la sustancia aglutinante inicial) y la velocidad de eliminación de la sustancia desde la solución debido a la cristalización del yeso dihidratado. La existencia en la solución de una sobresaturación lo suficientemente alta condiciona la aparición de los gérmenes de los contactos de cristalización entre los cristales de yeso dihidratado en los lugares en que éstos entran en contacto.

El rápido aumento del número y el crecimiento posterior de los gérmenes de los contactos, o sea, de puentes de cristalización que unen las partículas conduce al cambio cualitativo de la estructura: la estructura de coagulación inicialmente plástica y tixotrópicamente reversible se transforma en una estructura de cristalización mecánicamente resistente y elástico-frágil (que se destruye de modo irreversible). La formación de nuevos contactos de fase y el crecimiento de su área conducen a su ulterior endurecimiento. A medida que se desarrolla el proceso de hidratación del yeso cocido (hemihidrato) la sobresaturación en el sistema disminuye con lo que disminuye la probabilidad de formación de contactos de fase. Por esta causa, en las etapas más avanzadas la hidratación no viene acompañada de aparición de nuevos contactos, sino que conduce, solamente, al crecimiento de los cristales y al aumento de la resistencia mecánica de los contactos formados antes.

Si hasta llegar a esta etapa se destruye la estructura que se forma, los cristales no se agregarán y no formarán una piedra, sino una estructura reversible de coagulación con pequeña resistencia mecánica. La metodología -expuesta anteriormente- de observación de los actos elementales de agregación de los pequeños cristales dio la posibilidad de esclarecer la naturaleza fisicoquímica de estos procesos.

Una particularidad característica de las estructuras dispersas de cristalización es el desarrollo de tensiones internas durante el proceso de su formación. Las tensiones internas representan el resultado de la presión que surge durante el crecimiento dirigido de los pequeños cristales ligados unos con otros en una red espacial rígida. Según los datos de S. I. Kontoróvich, L. MI. Ribakova y col. que observaron directamente estas tensiones por el ensanchamiento de las líneas del espectro de rayos X, las mismas pueden ser de 10^7 N/m^2 o más. Si las tensiones que se desarrollan en el curso de formación de la estructura alcanzan su resistencia mecánica, entonces, la cristalización en el proceso de hidratación de la sustancia aglutinante inicial conduce a la destrucción de la estructura en distintos sectores más débiles. Tal acción destructora de las tensiones internas puede manifestarse en la disminución de la resistencia mecánica de la estructura a medida que transcurre la hidratación. Cuando las tensiones internas son inferiores a la resistencia mecánica de la estructura, no se produce la destrucción manifiesta acompañada de relajación de las tensiones; las tensiones se conservan en el material en forma de deformación elástica de los cristales y de exceso de energía relacionada con la primera.

Durante el trabajo subsiguiente de un material de esta índole, particularmente, cuando existen medios de adsorción activos (véase el punto 26 del presente capítulo), la acción de estas tensiones residuales da lugar a la disminución de su resistencia mecánica y del plazo de servicio. Esta es la razón por la cual la disminución de las presiones internas que se desarrollan en las estructuras en el proceso de su formación es uno de los caminos importantes de mejoramiento de las características de explotación de los materiales dispersos. Esto se consigue previniendo la agregación de partículas en etapas demasiado tempranas de hidratación al utilizar una combinación óptima de acciones vibracionales y de adiciones de sustancias tensioactivas. Las tensiones residuales internas son también posibles durante el prensado de los polvos y en una serie de otros

procesos de formación de estructura.

De modo análogo, tiene lugar la aparición de las estructuras dispersas de cristalización en las suspensiones acuosas de otras sustancias aglutinantes monominerales. Por ejemplo, durante la solidificación por hidratación de MgO se produce una estructura altamente dispersa de $Mg(OH)_2$; este proceso puede utilizarse para la obtención de gránulos sólidos de catalizadores. Estos mismos fenómenos fisicoquímicos forman la base de uno de los más importantes procesos químico-tecnológicos: el de solidificación por hidratación de los cementos de calcio-aluminosilicatos y de otros en la producción de materiales de construcción.

Como ejemplo de estructuras dispersas no cristalinas de condensación pueden servir los silicatos y los aluminosilicatos (geles de sílice y de aluminosilicatos hidratados y anhidros). Los geles de sílice (silicageles) se forman cuando se separa una nueva fase amorfa durante la reacción del silicato de sodio con un ácido:

$$Na_2SiO_3 + 2HCl + H_2O \rightarrow 2NaCl + Si(OH)_4$$

$$(HO)_3Si\text{-}OH + HO\text{-}Si(OH)_3 + ... \rightarrow (OH)_3\text{-}Si\text{-}[O\text{-}Si(OH)_2\text{-}]_n\text{-}O\text{-}Si(OH)_3 + (n\text{-}1)H_2O$$

En la reacción pueden incluirse también las sales de aluminio.

El sol de ácido silícico que se produce inicialmente coagula y forma un gel (estructura inicial de coagulación). En presencia del medio de dispersión sobresaturado tiene lugar la agregación de las partículas del gel: la formación entre éstas de contactos de fase, es decir, el desarrollo de la estructura de condensación. Precisamente tales procesos constituyen la base de obtención de muchos catalizadores, soportes y sorbentes, por ejemplo, de catalizadores del craqueo del petróleo. La formación por condensación de estructuras de los etilsilicatos que se solidifican se utiliza en la fabricación de moldes para la fundición de precisión.

La aparición de estructuras de condensación constituye la esencia de los procesos de gelatinización de las soluciones de los diversos compuestos macromoleculares naturales y sintéticos. Ésta puede acompañarse de variación del estado de conformación de las macromoléculas (gelatinización de la gelatina y de otros biopolímeros) o de interacciones químicas. Por ejemplo, durante la acetalización parcial del alcohol polivinílico mediante formaldehido (en medio ácido) en condiciones de sobresaturación se separan y se unen las fibras de polivinilformaldehído; la estructura reticular que se desarrolla posee propiedades similares al cuero (cuero artificial).

18.-Control de las propiedades mecánicas de los sistemas dispersos

Los ejemplos de estructuras dispersas citados y de los materiales creados a base de éstas dan la posibilidad de concebir el papel universal que pertenece a los sistemas dispersos estructurados en los más diversos campos de la economía. Respectivamente, una de las tareas centrales de la química coloidal moderna, que es de gran valor práctico, consiste en fundamentar científicamente y elaborar los métodos de dirección de las propiedades y, en primer lugar, de las propiedades mecánicas de las estructuras dispersas. En este caso, dependiendo de los requerimientos prácticos concretos, la tarea puede consistir tanto en el aumento, como en la disminución de la resistencia mecánica (resistencia al cambio de forma) de semejantes estructuras. La dependencia de la resistencia mecánica de la estructura $P_c \approx \chi P_1$ con respecto al número χ y a la resistencia mecánica de los contactos p_1 indica los siguientes caminos posibles del gobierno de las propiedades mecánicas: variación del número de contactos variando las dimensiones de las partículas (el grado de dispersión) y la compacidad de su empaquetamiento; variación de la resistencia mecánica de los contactos individuales cambiando las condiciones fisicoquímicas de su creación y desarrollo. Esto permite realizar los valores de la resistencia mecánica en un intervalo muy amplio de valores: desde $\geq 10^4$ N/m^2 para las estructuras de dispersión gruesa con los contactos de coagulación hasta 10^7 - 10^8 N/m^2 para las estructuras altamente dispersas con contactos de fase.

Por consiguiente, la alta resistencia mecánica del material se consigue, en primer término, mediante un alto grado de dispersión. Lo dicho se refiere tanto a los materiales porosos como a los continuos; en el último caso un alto grado de dispersión significa la ausencia de grandes heterogeneidades y defectos. Los métodos de dispersión, de ordinario, permiten tener partículas no menores de varios micrómetros (o de decenas de micrómetros); la trituración se facilita sustancialmente en medios tensioactivos. Los sistemas de la más alta dispersión con un tamaño de las partículas desde 10^{-6} hasta 10^{-8} m se forman por métodos de condensación durante la separación de las partículas de la nueva fase en las condiciones metaestables.

Para garantizar la alta resistencia mecánica del material es también indispensable que estas partículas sean empaquetadas con máxima compacidad y que entre éstas se desarrolle el máximo número de contactos de fase mecánicamente resistentes. Sin embargo, es precisamente en los sistemas de alta dispersión donde el proceso de conformación se complica en gran medida: los contactos de coagulación incluso relativamente "débiles" provocan, en suma, una resistencia considerable. Esto, con frecuencia, se pone de manifiesto, por ejemplo, durante la conformación de los polvos y las pastas concentradas. Ahora bien, el aumento de las

presiones aplicadas, por ejemplo, durante el prensado de polvos de materiales duros, depara en muchos casos, nuevas complicaciones: en la estructura se producen presiones internas considerables que impiden la formación óptima de los contactos de fase y debilitan el material durante su uso. Por consiguiente, en las etapas de preparación y conformación la alta resistencia viscoplástica del sistema disperso se debe superar recurriendo a la "dilución" del sistema, o sea, rebajando los parámetros η_{ef} y τ^*. Sin embargo, el camino más simple consiste en la utilización de un exceso de medio de dispersión, aunque en la mayoría de los casos esto es desventajoso o inservible por principio. Así, por ejemplo, el exceso de agua en la pasta de cemento convierte el hormigón en no resistente al frío, pues el agua no combinada en hidrato cristalino y que se conserva en los poros, al congelarse, rompe el material. (Por lo demás, la tarea de facilitar al máximo el flujo y la conformación del sistema disperso no está ligada obligatoriamente al destino ulterior de dicho sistema en tanto un material: una tarea análoga surge, con frecuencia, en los diversos procesos químico-tecnológicos que utilizan suspensiones y pastas concentradas, especialmente, con alto grado de dispersión, así como durante el transporte de tales sistemas.

La dilución (plastificación) del sistema debe llevarse a cabo, como se ha señalado ya con anterioridad, mediante la combinación óptima de factores mecánicos y fisicoquímicos.

Con el fin de conseguir un empaquetamiento más compacto de las partículas, es decir, de realizar el número máximo de contactos en la estructura y, al mismo tiempo, de prevenir la aparición de altas tensiones internas, se aplican ampliamente las vibraciones. Junto con ello, para debilitar la cohesión de las partículas (por ejemplo, durante la conformación de masas secas y húmedas para catalizadores y cerámicas) se emplean adiciones de diferentes sustancias tensioactivas, las cuales, al adsorberse en la superficie de las partículas, disminuyen la resistencia mecánica de los contactos en las estructuras de coagulación y en etapas determinadas se oponen al desarrollo de los contactos de fase. Para regular los procesos de formación de estructuras durante la solidificación de las sustancias aglutinantes minerales, en el sistema, junto con las sustancias tensioactivas, se introducen adiciones de electrólitos, lo que permite cambiar de manera dirigida la magnitud de la sobresaturación, así como las condiciones de cristalización y de agregación de las nuevas formaciones de hidratos, y, con ello, realizar el proceso de solidificación en condiciones óptimas. En cualquier producción textil las fibras se protegen con capas de adsorción que impiden la fuerte cohesión (y el deterioro) de las mismas durante la fabricación de hilado y de telas. Problemas similares tienen lugar en la producción del papel, en la industria alimentaria, etc.

El estudio de los caminos fisicoquímicos de dirección de la estructura y de las propiedades reológicas (mecánicas) de los sistemas dispersos y de los materiales en las distintas etapas de su obtención, conformación, tratamiento y explotación, utilizando la combinación óptima de las acciones mecánicas y de los fenómenos fisicoquímicos en los límites interfaciales constituye, precisamente, el objeto de la reología.

19.-Propiedades reológicas de los sistemas dispersos

En este párrafo, valiéndonos de ejemplos concretos, nos proponemos a comparar lo que hemos referido acerca del comportamiento reológico y de la formación de estructuras en los sistemas dispersos.

El amplio espectro de dimensiones y de características de la interacción de las partículas en los sistemas dispersos reales genera una gran diversidad de propiedades reológicas de los mismos, lo que encuentra aplicación en distintos ámbitos. Al mismo tiempo, los sistemas dispersos son portadores principales de las propiedades mecánicas de los objetos naturales vivos y los no animados.

La diversidad de las propiedades reológicas de los sistemas dispersos se refleja, en particular, en el amplio juego de los posibles valores de los tres parámetros fundamentales examinados anteriormente: del módulo de elasticidad de cizallamiento G (o del módulo de Young E), de la viscosidad η y de la tensión límite de cizallamiento τ^* (límite de fluencia).

20.-El módulo de elasticidad

Para los sistemas continuos con fases sólidas (rocas, materiales para estructuras y obras de construcción), el parámetro G representa el módulo de elasticidad del sólido, es decir, involucra magnitudes del orden de 10^9 a 10^{11} N/m^2. (Casi el mismo orden lo tiene el módulo de elasticidad durante la compresión por todos los lados, así como en los líquidos ordinarios. Sin embargo, debido a la baja viscosidad su elasticidad de cizallamiento puede descubrirse tan sólo durante ensayos rápidos, cuando el tiempo de acción se aproxima al período de relajación. Esta es la causa por la cual para los tiempos habituales de acciones mecánicas los líquidos con bajo valor de η se comportan como medios viscosos).

El módulo de elasticidad de los sistemas dispersos con fases sólida y líquida es determinado por las condiciones de interacción de las partículas de la fase dispersa. Para estructuras dispersas porosas de tipo globular con contactos de fase entre las partículas, la magnitud del módulo de elasticidad del sistema (en la práctica, independientemente de si la segunda fase es líquida o gaseosa) es determinada por el módulo de

elasticidad de la sustancia de la fase sólida, como asimismo por el número y el área de contactos entre las partículas. Los valores del módulo de elasticidad de las estructuras de cristalización porosas pueden ser, por ejemplo, de 10^8 a $l0^{10}$ N/m^2. Con frecuencia, semejantes estructuras manifiestan fragilidad, o sea, la propensión a la destrucción irreversible sin que a ello preceda una notable deformación residual. La destrucción se produce a una tensión tal (límite de rotura) para la cual todavía no puede iniciarse el flujo plástico.

Otra naturaleza, como se ha señalado antes, puede tener el módulo de elasticidad de las estructuras coloidales de coagulación con fases sólida y líquida, preferentemente en los casos en que esta estructura se desarrolla en el sistema, siendo relativamente pequeño el contenido en volumen de la fase sólida, cuando el grado de su dispersión es alto y, lo que es particularmente importante, cuando hay una manifiesta anisometría de las partículas. Tales son, por ejemplo, los hidrogeles de pentóxido de vanadio y las suspensiones coloidales estructuradas de arcillas bentoníticas en agua. Schukin y Rebínder han demostrado que, para los sistemas de este tipo, la elasticidad de cizallamiento (elasticidad) puede estar condicionada por el mayor o menor grado de coorientación de las partículas que se produce en el curso de deformación del sistema, o sea, por la disminución de la probabilidad del estado del sistema y, por lo tanto, de su entropía. Cuando se elimina la carga, el movimiento browniano (rotacional) de las partículas restablece su orientación desordenada y, al mismo tiempo, la forma del cuerpo. A semejanza de como esto tiene lugar para la presión del gas o la presión osmótica - manifestaciones típicas de la elasticidad de volumen que posee naturaleza puramente entrópica- de la misma manera, para la elasticidad de cizallamiento de la estructura de coagulación, el módulo G_{el} tiene el orden de magnitud $G_{el} \sim nk_BT$, donde n es el número de partículas por unidad de volumen que participan en el movimiento browniano (unidades cinéticamente independientes). Así, por ejemplo, en una suspensión poco concentrada de arcilla altamente dispersa, para n ≈ varios 10^{23}. partículas/m^3, resulta $G_{el} \approx 10^3$ N/m^2.

La deformación elástica se manifiesta también para las espumas y las emulsiones concentradas. En este caso, la magnitud de la tensión de cizallamiento viene determinada por el crecimiento de la interfase durante la deformación de las partículas. Las propiedades mecánicas de las espumas solidificadas y de otras estructuras alveolares solidiformes se determinan por su grado de dispersión, la estructura del esqueleto y el conjunto de las características mecánicas del medio de dispersión y de la fase dispersa.

21.-Viscosidad de los sistemas dispersos

La ***viscosidad de los sistemas dispersos libres*** poco concentrados es determinada principalmente por la viscosidad del medio de dispersión, cuya magnitud, dependiendo de la naturaleza del medio, puede cambiar dentro de los márgenes de muchos órdenes. Por ejemplo, para los gases la viscosidad es de 10^{-5} Pa.s (10^{-4} poise); para un amplio espectro de cuerpos líquidos, de 10^{-2} a $l0^{10}$ Pa.s, y para los vidrios y cuerpos sólidos, hasta $l0^{15}$ - $l0^{20}$ Pa.s o más. Einstein ha demostrado que la inclusión en el medio de dispersión de las partículas de la fase dispersa (en baja concentración, es decir, en ausencia de interacción mutua), debido a la disipación de energía durante la rotación de las partículas en el campo de tensiones de cizallamiento del medio de dispersión, conduce a un aumento de la viscosidad η, que es proporcional a la fracción en volumen de la fase dispersa ϕ:

$$\frac{\eta - \eta_o}{\eta_o} = k\phi \qquad \text{(XI-16)}$$

donde η_o es la viscosidad del medio de dispersión puro. Para partículas esféricas el coeficiente k es igual a 2,5. En otras palabras, cuando falta la interacción de las partículas, el sistema disperso con partículas isométricas se comporta como ***líquido newtoniano***, pero con una viscosidad algo elevada en comparación con la del medio de dispersión.

Si las partículas de la fase dispersa son anisométricas (elipsoides, varillas, placas) o son capaces de deformarse (gotas, macromoléculas), entonces, durante el flujo del medio de dispersión, dependiendo de la naturaleza y de las dimensiones de las partículas de la fase dispersa, pueden ponerse de manifiesto distintas tendencias; las tensiones de cizallamiento, a la par de comunicar a las partículas una rotación sujeta a leyes, tienen tanto a deformar las partículas, como a orientarlas de un modo determinado en el flujo; la acción orientadora es contrarrestada por la difusión rotacional de las partículas de la fase dispersa. Como resultado, el grado de coorientación de las partículas depende sustancialmente de la velocidad de deformación (**Fig. XI-19**); para pequeñas velocidades de flujo las partículas pueden perder totalmente la orientación, mientras que para velocidades altas pueden encontrarse coorientarlas en gran medida, lo que se registra por los métodos ópticos (véase el capítulo VI).

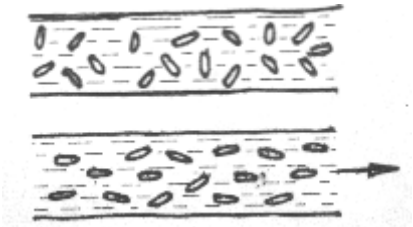


Figura XI-19.- Orientación de las partículas anisométricas en el flujo.

Esta circunstancia implica la variación de la viscosidad del sistema dependiendo de la velocidad de flujo (o de la tensión de cizallamiento). En este caso ya resulta insuficiente una sola característica, a saber, la viscosidad newtoniana $\eta = \tau/\gamma = d\tau/d\gamma$ que es una magnitud constante, y se introduce el concepto de ***viscosidad efectiva*** $\eta_{ef} = \tau/\gamma = \eta_{ef}(\dot{\gamma})$ a la par de viscosidad diferencial $d\tau/d\gamma$, la cual también depende, en este caso, de $\dot{\gamma}$. Para pequeñas velocidades de deformación (pequeñas tensiones de cizallamiento) la viscosidad efectiva es máxima; luego ésta disminuye de modo paulatino hasta cierto valor mínimo que no varía durante el aumento sucesivo de la tensión y corresponde a la fluencia del sistema con partículas totalmente orientadas en el flujo (**Fig. XI-20**).

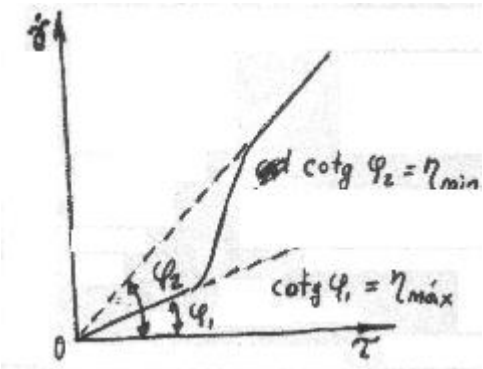


Figura XI-20.-Curva reológica de un sistema disperso libre con partículas anisométricas.

En otros casos, en particular, cuando las macromoléculas en el flujo experimentan considerables deformaciones (cambios de conformación), es posible también el fenómeno inverso de crecimiento de la viscosidad efectiva con el aumento de la velocidad de fluencia. Estos fenómenos no pueden describirse por medio de los modelos reológicos más simples con parámetros constantes. Los sistemas en los cuales se observa una dependencia entre la viscosidad y la velocidad de fluencia se denominan anómalos, o ***líquidos no newtonianos.*** Por lo demás, las variaciones de la viscosidad relacionadas con la orientación y la deformación de las partículas de la fase dispersa en sistemas poco concentrados (en ausencia de interacción de las partículas) habitualmente no son grandes, en toda caso, no exceden de un orden de magnitud.

22.-Sistemas dispersos ligados

De manera más ostensible varía la viscosidad de los sistemas dispersos ligados con estructura de coagulación. En este caso se puede considerar todo un espectro de estados entre dos estados extremos del sistema: con estructura no destruida y con la destruida por completo, y dependiendo de la tensión de cizallamiento (velocidad de fluencia) aplicada, las propiedades reológicas de los sistemas dispersos estructurados pueden variar dentro de amplios límites: desde las propiedades inherentes a los cuerpos sólidos hasta las características para los líquidos newtonianos. Esta diversidad de comportamientos reológicos de los sistemas dispersos reales con estructura de coagulación se define, según Rebínder, mediante una ***curva reológica*** completa. En la **Fig. XI-21** se muestra un ejemplo de tal dependencia de $\dot{\gamma}$ con τ para una suspensión de bentonita finamente dispersa. La curva permite destacar cuatro porciones características.

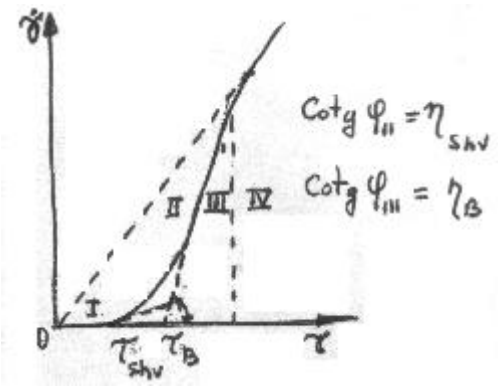


Figura XI-21.- Curva reológica completa de un sistema disperso estructurado.

Para las tensiones de cizallamiento más pequeñas, el sistema puede comportarse como sólido con alta viscosidad (***modelo de Kelvin, porción I):*** las investigaciones de las propiedades de relajación de las estructuras de coagulación que aparecen en tales dispersiones acuosas moderadamente concentradas de arcillas bentoníticas permitieron establecer que para pequeñas tensiones de cizallamiento se observa el efecto elástico residual relacionado con la orientación mutua de las partículas anisométricas capaces de participar en el movimiento térmico (es decir, que tienen naturaleza entrópica). Los altos valores de la viscosidad se deben al trasiego del medio de dispersión desde las células cuyo tamaño disminuye a las vecinas a través de los huelgos estrechos y al deslizamiento de las partículas unas con respecto a las otras.

Cuando la tensión de cizallamiento alcanza cierto valor τ^*_{Shv} llega el turno de la zona del lento flujo viscoplástico -fluencia (según Shvédov)- en un sistema con la estructura "casi no destruida" (porción II) (véase la **Fig. XI-21**).

En esta parte la dislocación se efectúa por el proceso fluctuante de destrucción y de la subsiguiente restitución de los contactos de coagulación, el cual, bajo la acción de las tensiones aplicadas desde fuera, adquiere directividad. Este mecanismo de fluencia puede analizarse por analogía con las representaciones, desarrolladas por Frenkel y Eyring, acerca del mecanismo de fluencia de los líquidos.

Como resultado del movimiento browniano, las partículas agregadas en una estructura de coagulación única experimentan oscilaciones con respecto a su posición en los contactos. Por efecto de fluctuaciones térmicas, algunos contactos se destruyen, pero en este caso se generan contactos entre las partículas en otros lugares. En término medio, el número de contactos en una estructura conformada queda constante en el tiempo y es próximo al máximo. Cuando no actúa la tensión de cizallamiento, la destrucción y el restablecimiento de los contactos en cualquier sección resultan equiprobables en todas las direcciones. En cambio, cuando se aplica el campo exterior de tensiones, la destrucción y el restablecimiento de los contactos adquieren directividad, y se observa una lenta dislocación macroscópica, es decir, fluencia. La fluencia tiene lugar en cierto intervalo de valores τ para los cuales, en la práctica, se conserva un número igual y relativamente pequeño de contactos que se destruyen y que se restablecen. Esta porción II, o sea, la zona de fluencia del sistema (según Shvédov), puede describirse (al igual que la siguiente porción III) por medio del modelo de flujo viscoplástico con la pequeña tensión de cizallamiento límite τ_{Shv} y la viscosidad diferencial η_{Shv} muy alta:

$$\tau - \tau^*_{Shv} = \eta_{Shv}\dot{\gamma} \qquad \text{(XI-17)}$$

donde η_{Shv} es la cotangente del ángulo φ_{II} que forma la curva en la porción II con el eje de abscisas. También la viscosidad variable (efectiva)

$$\eta_{ef} = \tau/\dot{\gamma} = \eta_{Shv}\frac{1}{1 - \tau^*_{Shv}/\tau}$$

tiene en esta porción valores muy altos.

En totalidad, para las porciones I y II, que corresponden a pequeñas tensiones de cizallamiento, son características pequeñas deformaciones γ del orden de fracciones del uno por ciento.

Al alcanzar cierta magnitud de tensión de cizallamiento τ^*_B, el equilibrio entre la destrucción y el restablecimiento de los contactos se desplaza en el sentido de la destrucción, y con tanta mayor fuerza cuanto más alto es el valor de τ. A esta zona de flujo del sistema que se destruye enérgicamente le corresponde la porción III del flujo viscoplástico, que se puede describir mediante el modelo de Bingham con valores sustancialmente distintos de los parámetros: la tensión límite de cizallamiento τ^*_B relativamente mayor y la viscosidad diferencial de Bingham η_B que no es alta:

$$\tau - \tau^*_B = \eta_B \dot{\gamma} \qquad \text{(XI-18)}$$

La magnitud τ^*_B, la tensión límite de cizallamiento de Bingham que corresponde al comienzo de la destrucción intensa de la estructura, puede considerarse como característica de su resistencia al cizallamiento.

El desplazamiento del equilibrio en la dirección de destrucción de los contactos conduce a la disminución de la viscosidad efectiva:

$$\eta_{ef} = \tau/\dot{\gamma} = \eta_B \frac{1}{1 - \eta^*_B/\tau}$$

(A veces, en muchos órdenes).

Después de la total destrucción de la estructura, el sistema disperso en condiciones de flujo laminar muestra las propiedades de un líquido newtoniano (porción IV), cuya viscosidad η_{min}, sin embargo, resulta elevada en comparación con la viscosidad del medio de dispersión, en un grado mayor que debe estar en correspondencia con la ecuación de Einstein (por cuanto la concentración no es muy pequeña y las partículas entran en interacción). Con el subsiguiente aumento de la tensión de cizallamiento se observa una desviación con respecto a la ecuación de Newton, relacionada con la aparición de turbulencia. En algunos casos la aparición temprana del flujo turbulento impide que se realice la porción IV.

La curva reológica completa puede representarse en forma de dependencia de la viscosidad efectiva $\eta_{ef} = \tau/\dot{\gamma}$ con respecto a la tensión de cizallamiento τ (**Fig. XI-22**); el valor η_{min} corresponde a la viscosidad del sistema con la estructura destruida totalmente.

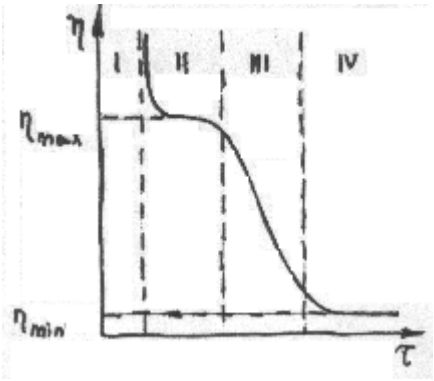


Figura XI-22.- Curva reológica total en coordenadas η - τ.

Para las suspensiones examinadas de arcillas bentoníticas, los valores de la viscosidad efectiva varían entre límites de varios órdenes, por ejemplo, desde 10^6 Pa.s hasta $\eta_{min} \approx 10^{-2}$ Pa.S.

23.-Efecto de las vibraciones

Las características reológicas de los sistemas dispersos estructurados pueden variar sustancialmente en condiciones de acciones vibracionales. La vibración, contribuyendo a la destrucción de los contactos entre las partículas, conduce a la dilución del sistema a tensiones de cizallamiento más bajas. Como resultado, la curva de dependencia de γ con τ se desplaza a la izquierda (**Fig. XI-23**).

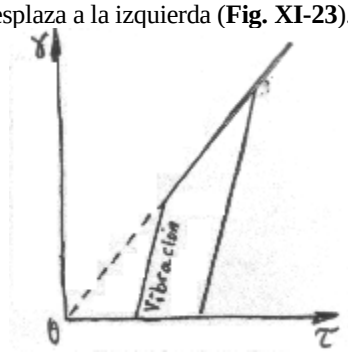


Figura XI-23.-Influencia de las vibraciones sobre las propiedades reológicas de un sistema disperso estructurado.

En la técnica moderna las acciones vibracionales, como se ha señalado antes, se utilizan

ampliamente para gobernar las propiedades reológicas de los diversos sistemas dispersos: las suspensiones concentradas, pastas y polvos.

24.-Restablecimiento de los contactos entre partículas

Hemos analizado un ejemplo típico de comportamiento reológico tixotrópico de un sistema disperso estructurado. Este depende en gran medida del hecho de en qué dirección está desplazado el equilibrio de los procesos de destrucción y de restablecimiento de los contactos entre las partículas. Por cuanto la velocidad de restablecimiento de los contactos está relacionada con el movimiento browniano de las partículas, la misma es finita, y el establecimiento del equilibrio mencionado requiere un lapso determinado. Respectivamente, el restablecimiento tixotrópico espontáneo de la estructura después de la destrucción mecánica se opera en función del tiempo. Debido a la total destrucción de la estructura en la porción IV, su resistencia mecánica -la tensión límite de cizallamiento τ^*- cae bruscamente (en el límite, hasta cero), y el sistema adquiere propiedades "liquidiformes" muy manifiestas.

El sistema que se deja en reposo con el tiempo restituye su resistencia mecánica, es decir, las propiedades solidiformes (**Fig. XI-24**). En este caso, el valor de la resistencia mecánica (el de la tensión límite de cizallamiento τ^*) de la estructura totalmente restablecida no depende del número de ciclos de su destrucción.

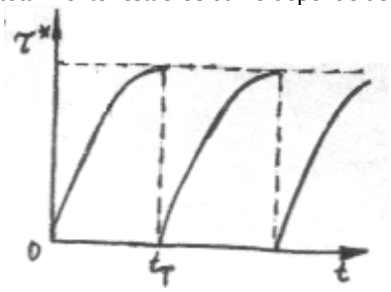


Figura XI-24.-Variación de la tensión límite de cizallamiento τ^* en función del tiempo t de restablecimiento de la estructura tixotrópica.

El tiempo necesario para el total restablecimiento tixotrópico de la estructura destruida anteriormente por completo se denomina ***período de tixotropía*** t_t. Los ensayos del sistema se pueden llevar a cabo también en condiciones en las cuales falta tiempo para que se establezca el equilibrio dinámico entre los procesos de destrucción y de restablecimiento de los contactos; en este caso, las propiedades mecánicas del sistema dependerán de en qué etapa dc su existencia se efectúan las mediciones: durante la destrucción total o parcial de la estructura, inmediatamente después de la destrucción o al pasar cierto tiempo.

En la práctica del trabajo con los sistemas tixotrópicos se utilizan a veces no los valores de equilibrio "verdaderos" de las características reológicas, sino ciertos valores convencionales "aparentes", por ejemplo. para un tiempo prefijado después de la total destrucción de una estructura tixotrópicamente reversible. En algunos casos, para alcanzar el equilibrio entre los procesos de destrucción y de restablecimiento de los contactos es necesaria una deformación muy prolongada del sistema a velocidad constante, lo que no siempre se logra realizar en un experimento de laboratorio, sin hablar ya de las condiciones prácticas.

El análisis de la curva reológica completa demuestra cómo el comportamiento mecánico muy complicado del sistema puede descomponerse en varias porciones, representándose en cada una de éstas por un modelo simple que utiliza tan sólo uno o dos parámetros constantes. En este caso, los fenómenos diferentes por su mecanismo molecular: la fluencia (según Shvédov) y el flujo viscoplástico (según Bingham) se pueden describir por un mismo modelo, pero con parámetros sustancialmente distintos. El papel universal de la macrorreología consiste, precisamente, en esta descomposición del comportamiento complejo en un número limitado de comportamientos simples que tienen características cuantitativas concretas. A su vez, el esclarecimiento del mecanismo de cada uno de estos comportamientos elementales requiere, como se ha visto, la utilización de ideas cinético-moleculares y puede caracterizarse como un enfoque microrreológico.

25.-Aplicaciones

El papel que pertenece a los sistemas dispersos tixotrópicos en la técnica y en la naturaleza es extraordinariamente grande. Citemos tan sólo algunos ejemplos. Las propiedades tixotrópicas de las arcillas bentoníticas condicionan el empleo de las suspensiones arcillosas como componente principal de las soluciones lavadoras en la industria de extracción del petróleo. Durante el trabajo de la barrena estas soluciones se comportan como líquidos típicos; el flujo de solución lavadora inyectada al pozo arrastra hacia la superficie las partículas (de dispersión gruesa) de la roca perforada. Durante la parada de la barrena (por ejemplo, cuando es

necesario alargar los tubos) surge el peligro de una precipitación rápida, de sedimentación de la roca perforada y como resultado, de agarrotamiento de la barrena, es decir, de una avería grave. Las propiedades tixotrópicas de la suspensión arcillosa altamente dispersa aseguran la aparición de la estructura de coagulación que retiene en su retículo las partículas de la roca y, con ello, impiden su sedimentación. Al reanudarse el trabajo de la barrena, la estructura de coagulación de las partículas arcillosas se destruye con facilidad, y el sistema vuelve a adquirir las propiedades de líquido. Al mismo tiempo, la consideración de las propiedades tixotrópicas de los suelos, en particular, de los terrenos arcillosos inundados, es de extraordinaria importancia durante la elaboración de las especificaciones y la realización de la construcción de edificios y el tendido de puentes y caminos.

Las propiedades de las dispersiones de los diferentes materiales arcillosos y los caminos de su gobierno mediante la regulación de la composición del medio y la introducción de sustancias tensioactivas se estudian multilateralmente en los trabajos de una serie de grandes escuelas científicas.

Las propiedades tixotrópicas de la estructura de los pigmentos en las pinturas al óleo determinan las propiedades técnicas de este material: la agitación asegura la destrucción de la estructura de coagulación del pigmento y la fácil movilidad del material y, con ello, la posibilidad de aplicarlo en forma de capa fina, en tanto que el rápido restablecimiento de la estructura impide el escurrimiento de la pintura desde la superficie vertical. Las leyes generales de formación de estructuras se deben tomar necesariamente en consideración también al introducir rellenos en los cauchos y en otros materiales poliméricos. Si la tarea consiste en alcanzar una alta resistencia mecánica y dureza del material (en detrimento de su elasticidad), es ventajoso utilizar la mayor proporción posible de relleno, es decir, empaquetar las partículas de modo más compacto. Con este fin, a su vez, es preciso impedir la aparición de una red espacial porosa de partículas, o sea, debilitar la adhesión entre las partículas y la matriz. Por cuanto el relleno, de ordinario, está representado por partículas con estructura polar, mientras que la matriz es una sustancia no polar o poco polar, el objetivo planteado se consigue por introducción de sustancias tensioactivas cuya adsorción (quimisorción) en la superficie de las partículas asegura su máxima "aceitación" (hidrofobización), es decir, la más completa liofilización del sistema: para las partículas de aluminosilicatos y otros minerales ácidos se puede tratar de sustancias tensioactivas catiónicas (en suficiente concentración).

Ahora bien, si se plantea la tarea de conservar una elasticidad considerable, el relleno debe ser moderado, con la formación de una red más o menos porosa de partículas del relleno. En este caso es precisa una regulación muy fina de las fuerzas de cohesión entre las partículas del relleno. En efecto, cuando la liofilización del sistema es alta (debilitamiento excesivo de adhesión de las partículas) el relleno se sedimenta, lo que da lugar a una ostensible heterogeneidad del material. Sin embargo, también en el caso de que se conserva una excesiva liofobia (adhesión fuerte de las partículas) el material resultará marcadamente heterogéneo debido a la agregación del relleno, que se aterrona. Por consiguiente, el grado de hidrofobización de las partículas y, con ello, la concentración de las sustancias tensioactivas, deben tener cierto valor medio. A. B. Taubman demostró que las condiciones óptimas para la estructuración se consiguen si la adsorción es en promedio aproximadamente la mitad de la monocapa (capa monomolecular). Este ejemplo ilustra de modo evidente el papel universal de las sustancias tensioactivas en la resolución de los problemas de regulación fina de la adhesión de las partículas de las fases dispersas y, como resultado, de las propiedades estructurales y reológicas (mecánicas) de los sistemas y materiales dispersos.

26.-Fenómenos fisicoquímicos en los procesos de deformación y destrucción de los sólidos. Efecto Rebínder

Los párrafos anteriores de este capítulo se han dedicado, principalmente, a la influencia del conjunto de factores fisicoquímicos (en primer término, de las interacciones en los límites de separación de las fases) sobre las propiedades mecánicas (reológicas) de los sistemas dispersos estructurados en los cuales las partículas de la fase dispersa forman retículos espaciales característicos.

Pasemos ahora a otro problema importante, el del estudio del papel que juega la interacción fisicoquímica de los sólidos continuos con el medio en los procesos de deformación y destrucción. A este ámbito pertenecen los diversos efectos descubiertos por Rebínder encaminados a facilitar el flujo plástico y disminuir la resistencia mecánica de los sólidos a causa de la influencia fisicoquímicaa reversible del medio: disminución de la energía libre superficial específica de los sólidos y, como consecuencia de ello, disminución del trabajo de formación de nuevas superficies en los procesos de deformación y de destrucción. Las particularidades distintivas de estos fenómenos que recibieron el nombre de ***efecto Rebínder***, consisten en que éstas, por regla general, se observan durante la acción conjunta del medio y de determinadas tensiones mecánicas, cuando la disminución de la energía superficial no implica en sí el desarrollo de una nueva superficie, sino "ayuda" tan sólo a la acción de las fuerzas exteriores.

Solamente con una disminución muy fuerte de la tensión superficial hasta valores que se acercan al valor crítico determinado por la condición $\sigma \leq \sigma_c = \beta' k_B T/d^2$ (IV-13) donde d es el tamaño de la partícula, es

posible la dispersión espontánea del sistema en ausencia de acciones mecánicas exteriores.

Cuando se habla sobre la reversibilidad del efecto Rebínder, se tiene en cuenta la existencia de un límite termodinámicamente estable entre la fase sólida y el medio (mutuamente saturados), así como la desaparición de los efectos considerados al eliminar el medio, por ejemplo, mediante evaporación. Estas particularidades determinan la diferencia sustancial del efecto Rebínder con respecto a la acción corrosiva del medio. Al mismo tiempo, conviene señalar de inmediato que aquí no se pueden trazar límites nítidos. El concepto de "destrucción" abarca un espectro muy amplio de procesos: los casos idealizados de destrucción puramente mecánica, por una parte, y de procesos puramente corrosivos (o de disolución), por otra, se encuentra -considerándolo de modo convencional- "en los extremos", en tanto que las "posiciones intermedias" corresponden al efecto Rebínder, es decir, a la disminución de la resistencia mecánica debida a la adsorción (y a la quimiosorción), a la corrosión bajo tensión, a la fatiga por corrosión, etc. En estos fenómenos se combinan en determinadas proporciones el trabajo mecánico de las fuerzas y la interacción química (fisicoquímica) con el medio.

Dependiendo de la naturaleza del medio y la del cuerpo sólido, así como debido a las condiciones de acción del medio (véase más adelante), los efectos considerados del influencia fisicoquímica (de adsorción) reversible del medio pueden manifestarse en distinto grado y en diversas formas: en la disminución de la resistencia mecánica (hasta las condiciones que se aproximan a la dispersión espontánea) o bien en la facilitación de la deformación plástica del sólido (plastificación adsortiva). La posibilidad, la forma y la intensidad de desarrollo de los procesos de la acción adsortiva del medio sobre las propiedades mecánicas de los sólidos están determinadas por una serie de factores los cuales se pueden dividir en tres grupos.

I. Naturaleza química del medio y del cuerpo sólido, es decir, carácter de las fuerzas que actúan entre las moléculas (átomos) de ambas fases y, particularmente, en la superficie de su separación.

II. Estructura real (de defectos) del sólido que es determinada por la cantidad y el carácter de los defectos, incluyendo el tamaño de los granos, la existencia y las dimensiones de las microgrietas gérmenes, etc.

III. Condiciones de realización de la deformación y de la destrucción del sólido, incluyendo la temperatura, el tipo y la intensidad del estado de tensión (es decir, el método de aplicación y la magnitud de las acciones mecánicas exteriores), la cantidad y el estado de fase del medio, la duración de su contacto con el sólido.

Analicemos, preferentemente, el papel de los factores del primer grupo en relación con la forma más brillante de manifestación del efecto Rebínder: -la brusca disminución adsortiva de la resistencia mecánica- deteniéndonos tan sólo brevemente en el papel de la estructura de los sólidos y las condiciones de su deformación, así como en los posibles caminos de utilización de estos efectos y en los métodos de prevención de su acción nociva.

27.-Influencia de la naturaleza química del sólido y del medio sobre la disminución adsortiva de la resistencia mecánica

Consideremos la magnitud de la energía interfasial como parámetro básico que caracteriza la interacción del cuerpo y del medio y que es determinada por su composición química. El análisis simplificado que sigue da la posibilidad de obtener la relación entre la resistencia mecánica y la energía superficial para un cuerpo que tiene un defecto en forma de microgrieta.

Examinemos un cuerpo sólido, una placa (**Fig. Xl-25**) de espesor unitario a la cual se aplica la tensión de tracción p (en N/m^2).

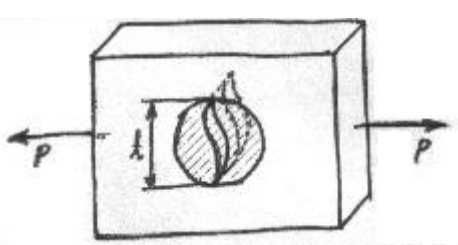


Figura XI-25.-Esquema para el cálculo del tamaño crítico de una grieta.

En los párrafos anteriores de este capítulo, al examinar las propiedades mecánicas de los sistemas dispersos que son capaces de manifestar preferentemente flujo viscoplástico, se tuvo en cuenta -como suele adoptarse en la reología- el estado de tensión de cizallamiento a que se refieren, precisamente, los parámetros

G, η, τ^* (la resistencia mecánica de tales sistemas se identifica, en este caso, con la tensión crítica de cizallamiento). Ahora al pasar al comportamiento mecánico de los cuerpos sólidos compactos y predominantemente elastofrágiles, es más racional proceder al análisis del estado de tensión de la tracción uniaxial, utilizando en lugar de la tensión de cizallamiento τ la tensión de tracción p; en lugar del módulo de cizallamiento G, el módulo de Young E, y como característica de la resistencia mecánica P_c la resistencia al desprendimiento De acuerdo con la ley de Hooke, la deformación elástica del cuerpo da lugar a la acumulación en éste de energía elástica con densidad igual a

$$W_{el} = \frac{p^2}{2E}$$

donde E es el módulo de Young. Supongamos que en el cuerpo se produce una grieta pasante (corte) de longitud *l;* en este caso, en una parte del volumen del cuerpo tiene lugar una disminución de la deformación elástica y, respectivamente, la disminución de la densidad de la energía elástica W_{el}. En forma aproximada, se puede considerar que tal relajación de las tensiones ocurre en una zona con dimensiones del orden de *l* (**Fig. XI-25**), es decir, la disminución de la energía elástica reservada en el cuerpo es proporcional al cuadrado del tamaño de la grieta:

$$\Delta F_{el} \sim -\frac{p^2 l^2}{2E} \qquad \text{(XI-21)}$$

Al mismo tiempo, la abertura de la grieta viene acompañada de un aumento de la energía superficial como consecuencia de la formación de una nueva interfase con su área proporcional al doble de la longitud de la grieta. De este modo, la dependencia entre la energía libre del sistema y el tamaño de la grieta tiene la siguiente forma:

$$\Delta F \sim 2\sigma l - \frac{p^2 l^2}{2E} \qquad \text{(XI-22)}$$

es decir, durante la formación de la grieta -del "germen de destrucción" del cuerpo- al igual que, en general, durante la formación de gérmenes de una nueva fase, la magnitud de la energía libre ΔF pasa por un máximo (véase la **Fig. XI-26**); a este máximo de energía libre corresponde un tamaño crítico de la grieta igual a

$$l_c \sim \frac{\sigma E}{p^2} \qquad \text{(XI-23)}$$

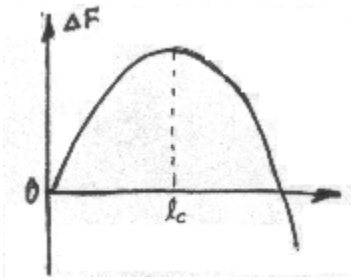


Figura XI-26.- Variación de la energía libre característica del sistema en función de la longitud de la grieta.

Las grietas con un tamaño mayor que el crítico l_c son inestables y aumentan espontáneamente sus dimensiones, lo que conduce a la formación de una grieta macroscópica y a la destrucción del cuerpo. Las grietas de tamaño menor que el crítico deben tender a disminuir sus dimensiones ("curarse"); sin embargo, en los cuerpos sólidos reales, a causa de la pequeña velocidad de los procesos de difusión, la adsorción de las impurezas (por ejemplo, de oxígeno en el caso de los metales), los cambios irreversibles de la forma de las paredes de la grieta como resultado de las deformaciones plásticas, etc., tal "curación' de las microgrietas se puede observar tan sólo en condiciones excepcionales (por ejemplo, durante la exfoliación de la mica en alto vacío).

La expresión (XI-23) puede representarse también en la forma

$$P_o \sim (\sigma E/l)^{1/2} \qquad \text{(XI-24)}$$

Conforme a esta relación, obtenida por primera vez por ***Griffith*** y que lleva su nombre, la resistencia mecánica real P_o de un cuerpo sólido (elastofrágil) que tiene una grieta de tamaño *l* es proporcional a la raíz cuadrada de la magnitud de la energía superficial e inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la longitud

de la grieta. Tomando en consideración la expresión expuesta en el capítulo I para la resistencia mecánica "teórica" de un sólido ideal, tenemos:

$$P_{id} \approx \sigma/b \approx E \approx \sqrt{\sigma E/b} \qquad \text{(XI-25)}$$

y la ecuación de Griffith puede representarse también en la forma

$$P_o/P_{id} \sim (b/l)^{1/2} \qquad \text{(XI-26)}$$

De este modo, la relación entre las resistencias mecánicas real e ideal de un cuerpo sólido está determinada por la relación entre las dimensiones de las moléculas (o la distancia interatómica) b y las dimensiones del defecto.

28.-El efecto Rebínder

El esquema examinado de pérdida de la estabilidad por la grieta bajo la acción de las tensiones de tracción exteriores, es válido solamente en el caso de destrucción idealmente frágil del sólido. En relación con el análisis de la función que las condiciones de deformación y de estructura de un cuerpo sólido desempeñan en la manifestación del efecto Rebínder, los conceptos sobre el particular se generalizan a continuación, con arreglo a los cuerpos en los cuales la destrucción es acompañada de una considerable deformación plástica. También se toca el problema sobre la naturaleza y las condiciones de aparición de microgrietas gérmenes.

La ecuación de Griffith puede utilizarse para comparar la disminución de la energía superficial $\Delta\sigma$ y de la resistencia mecánica ΔP de cuerpos sólidos de distinta naturaleza bajo la acción de medios adsortivo-activos. Como señaló Rebínder, la máxima disminución de la resistencia mecánica de un sólido debe tener lugar durante su contacto con un medio líquido afín, en que el carácter de las interacciones atómicas es próximo al del cuerpo que se deforma. Examinemos algunos ejemplos típicos que ilustran la relación entre la disminución de la energía superficial y la de la resistencia mecánica en presencia de medios adsortivo-activos para sólidos de distinta naturaleza.

Cristales iónicos. Una ocasión oportuna para estudiar la relación entre la disminución de la energía superficial y la de la resistencia mecánica la ofrecen los cuerpos porosos altamente dispersos con una interfase desarrollada, por ejemplo, la estructura altamente dispersa del hidróxido de magnesio que se obtiene durante la solidificación por hidratación del óxido de magnesio (véase el punto 10 del presente capítulo). La alta superficie específica de esta estructura (decenas de m^2/g) permite medir directamente (por el método ponderal) la adsorción de los vapores; así, por ejemplo, en la adsorción de vapor de agua una monocapa corresponde a un aumento de la masa de la muestra aproximadamente igual al 1 %. Al determinar con este método la variación de la adsorción con la presión del vapor de agua $\Gamma(P_{H2O})$, es posible evaluar la disminución de la energía superficial $\Delta\sigma$ con la ayuda de la ecuación de Gilbbs en la forma:

$$-\Delta\sigma = \sigma_o - \sigma = RT \int_0^{P'} \Gamma \, d(\ln P_{H2O}) \qquad \text{(XI-27)}$$

Puesto que tales cuerpos experimentan destrucción frágil, la utilización de la ecuación de Griffith (XI-24) da la siguiente relación entre la resistencia mecánica de las muestras secas P_o y la de aquellas que adsorbieron la humedad P_A:

$$\frac{(P_o)^2 - (P_A)^2}{(P_o)^2} = -\frac{\Delta\sigma}{\sigma_o} \qquad \text{(XI-28)}$$

En efecto (**Fig. XI-27**), en coordenadas correspondientes los puntos experimentales caen en una recta que pasa por el origen de coordenadas; en este caso, para σ_o se obtiene un valor completamente adecuado de cerca de 300 mN/m.

Experimentos especiales con la utilización de la resonancia magnética nuclear confirmaron que, en este caso, no existía una fase líquida de agua que hubiera podido provocar la disolución de los contactos entre las partículas, es decir, que la disminución de la resistencia mecánica estaba relacionada, precisamente, con la acción de la capa de adsorción del agua. Así, pues, estas investigaciones sirven como confirmación cuantitativa de las ideas acerca de la naturaleza adsortiva de los efectos de disminución de la resistencia mecánica que analizamos.

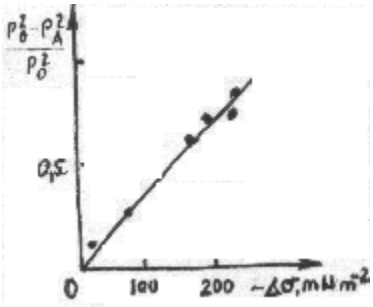


Figura XI-27.-Comparación de la disminución de la resistencia mecánica y de la energía superficial de la estructura dispersa porosa de hidróxido de magnesio al adsorberse vapor de agua.

Al mismo tiempo, la disminución de la energía superficial del sólido se produce no solamente mediante la adsorción de los vapores: en igual medida o, incluso, mayor, este fenómeno tiene lugar también por condensación capilar con la transición continua hacia el contacto del cuerpo sólido con la fase líquida en volumen. De acuerdo con ello, los efectos de disminución de la resistencia mecánica de los sólidos como consecuencia de la disminución de su energía superficial durante el contacto con una fase líquida también se incluyen, habitualmente, en el concepto generalizado de disminución adsortiva de la resistencia mecánica.

Tratándose de cristales iónicos, estos medios afines capaces de provocar una fuerte disminución de la resistencia mecánica son diversos líquidos polares y, en primer lugar, el agua, así como las soluciones acuosas y las masas fundidas de sales. La significación de la "afinidad" del medio en la disminución de la resistencia mecánica de los cristales iónicos se ilustra de modo evidente en la **Fig. XI-28**, en que se dan los resultados de investigación de la influencia ejercida por medios de diferente naturaleza sobre la resistencia mecánica de las muestras policristalinas de cloruro de potasio. La utilización de un medio de polaridad intermedia -dioxano- dio la posibilidad de cambiar ininterrumpidamente el carácter del medio en estos experimentos, desde uno por completo no polar (heptano) hasta el agua, obteniéndose las isotermas de resistencia mecánica: la dependencia de la resistencia mecánica con respecto a la concentración, P(c). En estos experimentos se llevó a cabo la destrucción frágil de las muestras, y la ecuación de Griffith resultó aplicable, es decir

$$P_A \propto \sigma^{1/2}$$

y

$$\frac{d\sigma}{dc} = \left[\frac{2P_A\sigma_o}{(P_o)^2}\right]\frac{dP_A}{dc}$$

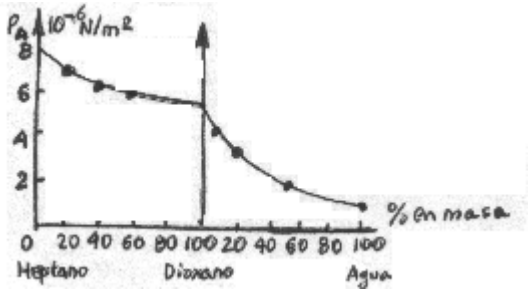


Figura XI-28.-Influencia del medio sobre la resistencia mecánica de policristales de cloruro de potasio.

Valiéndose de la ecuación de Gibbs (II-6) es posible pasar desde la isoterma de resistencia mecánica P_A vs. c hacia la isoterma de adsorción Γ vs. c:

$$\Gamma = -\left[\frac{2P_A c\sigma_o}{PT(P_o)^2}\right]\frac{dP_A}{dc} \qquad \text{(XI-29)}$$

La relación obtenida permite evaluar la adsorción límite (véase el punto 10 del capítulo II) y el área por molécula $a_{\text{moléc}}$ en la capa de adsorción en la superficie de nueva formación; estas evaluaciones proporcionan el orden correcto de la magnitud $a_{\text{moléc}}$, lo cual, a su vez, confirma la aplicabilidad de los conceptos de adsorción para la descripción de la disminución de la resistencia mecánica de los sólidos en medios líquidos.

De acuerdo con los datos de N. V. Pertsov, las masas fundidas de diferentes óxidos y silicatos provocan una fuerte disminución de la resistencia mecánica de las rocas que, en su mayoría, son compuestos

iónicos; estos resultados dan la posibilidad de comprender la naturaleza dc una serie de fenómenos geológicos (véase más adelante).

Los *cristales moleculares* también presentan amplias posibilidades para estudiar la influencia de la composición del medio líquido sobre la disminución de la resistencia mecánica de un sólido. Así, por ejemplo, para las sustancias no polares, digamos, para los hidrocarburos sólidos, los máximos efectos de disminución de la resistencia mecánica se ponen de manifiesto bajo la acción de medios no polares líquidos, en tanto que, a medida que aumenta la polaridad del medio, tiene lugar el aumento de la energía interfasial y el debilitamiento de los efectos de disminución de la resistencia mecánica. Esto se ilustra en la **Fig. XI-29**, en la cual, en coordenadas correspondientes a la ecuación de Griffith, se comparan las relaciones de las resistencias mecánicas de muestras puras de naftaleno P_o y, en presencia del medio, P_A, y de los valores correspondientes de la energía interfasial σ_o y σ_A; la energía superficial se determinó por exfoliación de los monocristales de naftaleno.

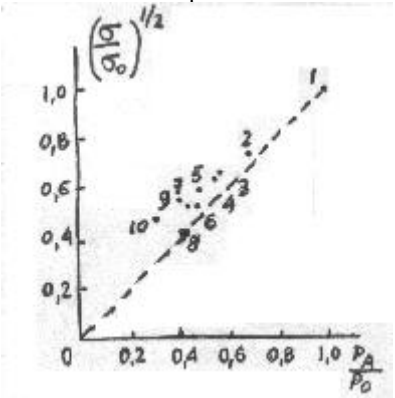


Fig. XI-29. Comparación de la disminución de la energía superficial y de la resistencia mecánica de monocristales de naftaleno en medios de distinta polaridad: 1, agua; 2, metanol; 3, etanol 4, propanol; 5, tetraclorometano; 6, heptano; 7 triclorometano; 8 benceno; 9, butanol; 10, diclorometano.

Los experimnentos con soluciones acuosas de sustancias tensioactivas típicas (alcoholes y ácidos grasos) demostraron que en estas condiciones se observa la regla de Duclaux-Traube (véase el capítulo II): una disminución igual de la resistencia mecánica de las muestras de naftaleno se observa para cada homólogo subsiguiente con una concentración de 3 a 3,5 veces menor que para el anterior **(Fig. XI-30)**.

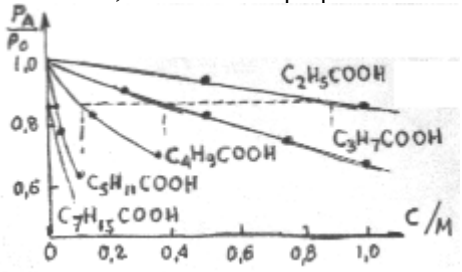


Fig. XI-30. Isotermas de disminución adsortiva de la resistencia mecánica de monocristales de naftaleno en soluciones acuosas de sustancias tensioactivas

Para las sustancias macromoleculares también se observa la disminución de la resistencia mecánica en medios de polaridad correspondiente; en este caso, para los polímeros no polares (por ejemplo, polietileno) el crecimiento de la polaridad del medio provoca la reducción del grado de disminución de la resistencia mecánica, mientras que para los materiales polares (polimetilmetacrilato), por el contrario, la caída de la resistencia mecánica se intensifica con el crecimiento de la polaridad del medio. Es interesante el hecho de que la disminución de la resistencia mecánica se observe incluso para polímeros tan extremadamente inactivos desde el punto de vista químico como el politetrafluoretileno (en presencia de hidrocarburos, incluyendo aceites lubricantes y combustibles, en particular, en condiciones de cargas de fatiga cíclicas).

Con respecto a los ***metales y a algunos cristales covalentes***, como medios sumamente activos intervienen los metales líquidos. Aquí, pueden manifestarse con especial nitidez los efectos de disminución adsortiva de la resistencia mecánica; sirve como ejemplo característico la influencia de una película fina de mercurio sobre las propiedades mecánicas de los monocristales de cinc (**Fig. XI-31)**.

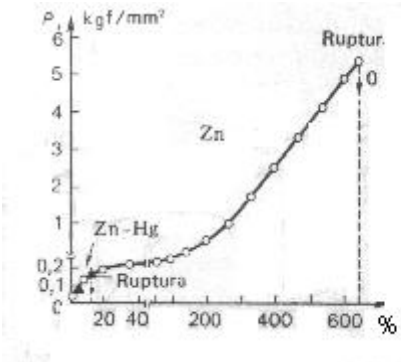


Figura XI-31.-Influencia del mercurio líquido sobre la variación de las tensiones de tracción P en función del grado de deformación ε (%), para monocristales de cinc.

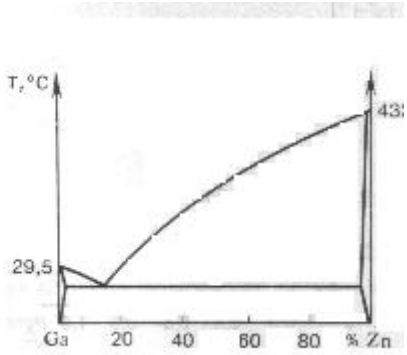


Figura XI-32.-Diagrama de estado del sistema Zn-Ga.

Los monocristales puros pueden estirarse a centenares de tantos por ciento, convirtiéndose en este caso en una banda estrecha. A medida que progresa la deformación se acrecienta el esfuerzo que es necesario aplicar a la muestra para asegurar la ulterior alteración de la forma (este crecimiento de la tensión del flujo plástico a medida que aumenta la deformación, relacionado eon el incremento de la densidad de los defectos en el cristal, se denomina endurecimiento mecánico, o acritud; compárese la observación acerca de la dependencia de τ^* con γ en el punto 10). Solamente a tensiones considerables, del orden de varios kilogramos por milímetro cuadrado (10^7 N/m^2) y el alargamiento de los cristales en varias veces, éstos se rompen. La aplicación de mercurio cambia bruscamente el comportamiento de los monocristales: ya después de una deformación de cerca de 10 % se produce la rotura de las muestras con un corte frágil bien evidente en el plano de exfoliación (plano de la base (001)), y la tensión de rotura es tan sólo centenares de gramos por milímetro cuadrado (10^6 N/m^2).

De conformidad con lo expuesto en el capítulo III, el grado de disminución de la energía superficial del metal sólido en contacto con la masa fundida de otro metal con punto de fusión más bajo es determinado en considerable medida por la magnitud de la energía de mezcla u_o de los componentes del sistema; precisamente para pequeños valores positivos de la energía de mezcla u_o (del orden de k_BT) se puede esperar una fuerte disminución de la energía superficial. A ello le corresponden, a su vez, los diagramas eutécticos simples de los sistemas binarios (**Fig. XI-32)**.

En efecto, de acuerdo con las observaciones de N. V. Pertsov y P. A. Rebínder, es en los sistemas con diagramas de estado de tipo eutéctico simple donde con mayor frecuencia se encuentran los efectos fuertes de disminución adsortiva de la resistencia mecánica. Esta ley general sirve de base para predecir la posibilidad de los efectos de adsorción y elegir los medios adsortivo-activos para diferentes cuerpos sólidos. En plena correspondencia con la regla mencionada los efectos de disminución de la resistencia mecánica se ponen de manifiesto en los siguientes sistemas: Zn-Hg, Zn-Ga, Cd-Ga, Al-Ga, Cu-Bi, Fe-Zn, Ti-Cd, Ge-Au y otros.

29.-La función de la estructura real de un sólido y de las condiciones exteriores en la manifestación de los efectos de influencia adsortiva del medio sobre las propiedades mecánicas de los sólidos

Al examinar las condiciones de destrucción de un cuerpo sólido real se ha mencionado ya el importante parámetro estructural que determina la resistencia mecánica del sólido, a saber, el tamaño de la grieta-germen de destrucción l_c que entra en la ecuación de Griffith. En una serie de casos, particularmente, durante la destrucción de cuerpos frágiles, por ejemplo, de vidrio, estas microgrietas gérmenes pueden de antemano, antes de aplicar la carga, encontrarse en el cuerpo sólido; las más de las veces su aparición está relacionada con los defectos de la superficie, por ejemplo, con rasguños. En los cuerpos porosos los defectos evidentes son los poros, con la particularidad de que durante la destrucción el papel determinante pertenece a lo mayores entre éstos, lo que está en correspondencia con la fórmula de Griffith. Sin embargo, también en ausencia de cavidades evidentes, en el material heterogéneo real existen como regla, límites debilitados entre las partículas de fases diferentes, en especial, cuando hay rellenos frágiles, así como otras micro y macroheterogeneidades; en este caso, sus dimensiones determinan el valor eficaz del parámetro en el denominador de la fórmula de Griffith.

En cuerpos con capacidad de flujo plástico (en los metales) estos defectos peligrosos pueden producirse -si no están presentes en estado inicial- en la etapa de deformación plástica inicial del cuerpo (para los monocristales de cinc mencionados, en el curso de alargamiento en 10 % que precede a la destrucción frágil de las muestras cubiertas de mercurio).

La deformación plástica de los sólidos cristalinos está relacionada con la aparición y el desplazamiento en su volumen de especiales defectos lineales que se denominan ***dislocaciones*** (véase el capítulo IV). La dislocación separa en el plano de deslizamiento la parte del cristal en que tuvo lugar el desplazamiento de los átomos en una distancia interatómica de aquella parte del mismo en que semejante desplazamiento todavía no se produjo (**Fig. XI-33**); la migración de la dislocación a través de todo el cristal da lugar al desplazamiento en el plano de deslizamiento en una distancia interatómica.

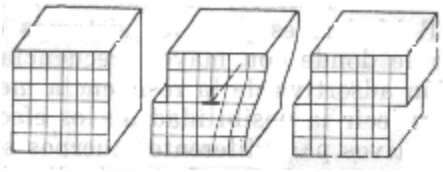


Figura XI-33.-Deformación de un cristal durante el desplazamiento de la dislocación en el borde.

El movimiento de las dislocaciones puede frenarse por diversos defectos de la red cristalina: átomos ajenos, inclusiones, otras dislocaciones, límites de los bloques de monocristales, límites de las maclas, bordes de los granos en el policristal. Tal frenado del movimiento de las dislocaciones puede conducir a la formación de sus acumulaciones, es decir, de heterogeneidades considerables de deformación acompañadas de concentración local de tensiones, lo cual, a su vez, provoca la aparición de microgrietas-gérmenes. En este caso, las condiciones de formación de las acumulaciones de dislocaciones y de microgrietas-gérmenes, la magnitud de las microgrietas y, por consiguiente, también la resistencia mecánica del cuerpo, son determinadas por las particularidades de su estructura, en especial, por las dimensiones de los planos activos de deslizamiento, lo que para un policristal es equivalente, en primera aproximación, al tamaño de los granos; ésta es la razón de que en muchos casos la resistencia mecánica de los materiales policristalinos es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del tamaño del grano d (es decir, en este caso en la fórmula de Griffith $l_c \sim d$).

Llegamos a una ley general que encuentra una confirmación en todos los aspectos tanto en los experimentos, como en la práctica: por lo general, la resistencia mecánica de un material heterogéneo real es tanto más alta, cuanto más finamente dispersa resulta su estructura y cuanto menor es la probabilidad de presencia de heterogeneidades grandes. Los principios de creación de una estructura altamente dispersa constituyen, precisamente, la base de todos los caminos prácticos del aumento de la resistencia mecánica de los más diversos materiales: cerámica, materiales para obras de construcción, materiales para herramientas, metales y aleaciones para estructuras; los métodos conocidos de aleación, de solidificación por dispersión, de temple y endurecimiento invariablemente están encaminados hacia un propósito: el de desmenuzamiento de la estructura. Un ejemplo brillante de material de composición altamente resistente y de dispersión fina lo representa el tejido óseo de los animales.

30.-Efecto de los medios adsortivo-activos

Cabe recalcar que el medio adsortivo-activo no crea de por sí los defectos en el cuerpo, sino solamente facilita su desarrollo. A causa de ello los monocristales filiformes "ideales" exentos de defectos pueden resultar insensibles a la influencia del medio.

Otra particularidad del influjo de la estructura real del sólido sobre la intensidad de la influencia adsortiva del medio está relacionada con el hecho de que los defectos de la estructura poseen exceso de energía libre, que se manifiesta, por ejemplo, como energía de los bordes de los granos de un policristal $\sigma_{b.gr}$ (véase el **capítulo I**). La existencia de esta "reserva" de energía relacionada con los defectos de la estructura en el sólido sometido a deformación conduce a que en presencia del medio adsortivo-activo, para las grietas de destrucción resulta más ventajoso, desde el punto de vista termodinámico, desarrollarse a lo largo de tales defectos, y si bien, en condiciones ordinarias el material policristalino puede destruirse por el cuerpo del grano, en presencia de masas fundidas activas las grietas se propagan preferentemente por los bordes de los granos. Como caso límite de esta propagación facilitada de las grietas por los bordes de los granos puede considerarse la observancia de la condición de Gibbs-Smith (véase el capítulo III), o sea, de la condición de ventaja termodinámica en el caso de formación de una capa intercalada líquida a lo largo del borde del grano:

$$\sigma_{b.gr} \geq 2\sigma_{sol.liq} \qquad \text{(XI-30)}$$

donde $\sigma_{b.gr}$ es la energía específica del borde del grano, y $\sigma_{sól.líq}$, la energía interfasial.

Si la condición de Gibbs-Smith se observa para una parte considerable de los bordes de los granos entonces, la fase líquida se propaga espontáneamente en ausencia de acciones mecánicas exteriores (se inserta en forma de capas de fase, intercaladas) por el sistema de los bordes de los granos; tales fenómenos se observan, por ejemplo, en los sistemas cinc policristalino-galio líquido, cloruro de sodio (y otros haluros alcalinos)-

soluciones de sales. Esta inserción de las capas intercaladas líquidas puede transcurrir con velocidades considerables (de cerca de 1 cm en 24 horas) y conduce a la formación de un original sistema disperso en el cual las partículas de la fase dispersa están separadas por capas intercaladas finas (habitualmente, de decenas de nm) de medio de dispersión. De acuerdo con los datos de A. V. Pertsov, la intensidad de desarrollo de este proceso de "dispersión cuasiespontánea" depende de la temperatura, de la composición de las fases en contacto y de las tensiones mecánicas exteriores; la aplicación de tensiones de tracción al cuerpo provoca el aumento de la velocidad de inserción de las capas intercaladas líquidas, mientras que las tensiones de compresión retardan este proceso o, en general, pueden pararlo. En sistemas multicomponentes la propagación de la fase líquida viene acompañada de intercambio intenso de materia entre la fase sólida y las capas intercaladas; existe fundamento para suponer que semejante intercambio de masas durante la propagación de la fase líquida por los bordes de los granos desempeña un papel sustancial en los procesos de interacción de las rocas con las fases líquidas que se cuelan a través de éstas, es decir, en los procesos que acarrean la formación de yacimientos.

Finalmente, una particularidad más de los defectos de la estructura que determina su papel en la manifestación de la disminución adsortiva de la resistencia mecánica es el hecho de que en la mayoría de los casos la propagación de la fase líquida precisamente a lo largo de los defectos contribuye a la entrada del medio activo en la zona de predestrucción, avalando con ello la posibilidad de acción del medio sobre el proceso de desarrollo de las grietas. A este respecto, la función de los defectos de estructura ("***factores del grupo II***") converge estrechamente con la que desempeñan las condiciones de deformación y de destrucción ("***factores del grupo III***"), en el caso dado, las condiciones de entrada del medio en la zona de generación y desarrollo de las grietas.

Con gran frecuencia, el crecimiento de las grietas macroscópicas de destrucción viene determinado por la cinética de entrada de la fase líquida, en particular, por las leyes generales de su flujo viscoso en la grieta. Es evidente que la solidificación de la fase líquida debe prevenir prácticamente por completo la manifestación del efecto de disminución adsortiva de la resistencia mecánica. Al mismo tiempo, también la elevación de la temperatura puede dar lugar a una disminución sustancial de la intensidad de su manifestación. Esto se debe a que con el aumento de la temperatura se facilita el flujo plástico: bajo la acción de las fluctuaciones térmicas se eliminan por reabsorción las microheterogeneidades de deformación; como consecuencia, a temperaturas elevadas, las concentraciones locales de las tensiones resultan demasiado pequeñas para iniciar el desarrollo de las microgrietas gérmenes. A raíz de ello, al aumentar la temperatura tiene lugar la transición desde la destrucción frágil del sólido en presencia del medio adsortivo-activo hacia su deformación plástica. Análogamente, puede influir también la disminución de la velocidad de deformación del sólido: durante la deformación lenta incrementa también la probabilidad de eliminación por reabsorción de las concentraciones locales de las deformaciones y de las tensiones.

En condiciones de transición al flujo plástico el desarrollo de una grieta en un cuerpo sólido es acompañado de una considerable deformación plástica.

También en este caso, la relación entre la resistencia mecánica y el tamaño de la grieta germen l_c se puede describir por la expresión, parecida a la ecuación de Griffith:

$$P_c \sim \sqrt{\sigma^* E / l_c} \qquad \text{(XI-31)}$$

sin embargo, aquí la magnitud σ^* -"***energía superficial eficaz***" que representa el trabajo específico (por unidad de superficie de nueva formación) de destrucción- incluye, además de la energía superficial verdadera σ, el trabajo de deformaciones plásticas por unidad de superficie de la grieta, es decir, la energía de deformaciones de la red que aparecen durante el desarrollo de la grieta. La magnitud σ^* puede superar en varios órdenes el verdadero valor de la energía superficial del sólido; al mismo tiempo, numerosos experimentos han demostrado que la propia magnitud σ^* es sumamente sensible a la energía superficial del sólido y disminuye bruscamente al disminuir σ en condiciones de contacto con el medio adsortivo-activo.

Entre otras condiciones exteriores que determinan la posibilidad de manifestación de la influencia adsortiva del medio sobre la resistencia mecánica de los sólidos, es necesario mencionar el carácter de las tensiones aplicadas: la disminución de la resistencia mecánica se observa, por regla general, tan sólo bajo la acción de estados de tensión "rígidos" en los cuales prevalecen las tensiones de tracción; un papel importante pertenece también a la cantidad y el método de introducción del medio adsortivo-activo, etc.

31.-Plastificacion adsortiva

En condiciones en que no tiene lugar el desarrollo de las grietas y la destrucción, la deformación del cuerpo sólido en presencia del medio adsortivo-activo da la posibilidad de revelar otra forma de manifestación del efecto: la ***plastificación adsortiva de un sólido***.

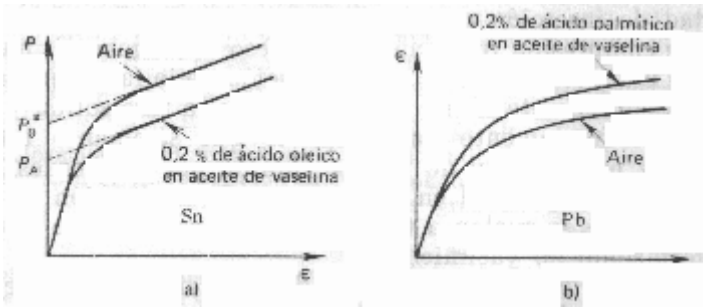


Fig. XI-34. lnfluencia de los medios adsortivo-activos sobre las propiedades mecánicas de los sólidos: a, disminución del límite de fluencia P^* para velocidad constante de deformación $\dot{\varepsilon}$; b, aumento de la velocidad de deformación $\dot{\varepsilon}$ para el esfuerzo constante P.

La esencia de esta forma del efecto Rebínder consiste en que los medios adsortivo-activos, al disminuir la energía superficial, facilitan el desarrollo de las nuevas superficies que siempre se produce durante la deformación del sólido. En este caso, si al cuerpo se aplica cierto esfuerzo constante, la presencia del medio aumenta la velocidad de su deformación plástica $\dot{\varepsilon} = d\varepsilon/dt$ (**Fig. XI-34b)**; para velocidad constante de deformación, disminuye la resistencia a la deformación **(Fig. XI-34a**): disminuye el límite de fluencia P^*.

Según Schukin, el mecanismo de plastificación adsortiva consiste en facilitar el movimiento de las dislocaciones. Por vía experimental se ha demostrado que, durante la deformación de los cristales, por ejemplo, de naftaleno y de cloruro de sodio en medios activos con respecto a éstos, aumenta la distancia en que se desplazan las dislocaciones en el proceso de deformación.

32.-Plastificación por polarización

Como se ha señalado en el capítulo VII, la energía superficial puede también disminuirse por polarización de la superficie (efecto electrocapilar); en este caso, la disminución de la tensión superficial en función del aumento del potencial de superficie φ se describe por la ecuación de Lippmann (véase el capítulo VII):

$$-\frac{d\sigma}{d\varphi} = \rho_s \qquad \text{(XI-32)}$$

donde ρ_s es la densidad superficial de la carga. Los experimentos han demostrado que, durante la tracción de los monocristales metálicos en condiciones de polarización eléctrica de la superficie en solución de electrólito, es decir, durante una desviación respecto al potencial de carga cero φ_o (así como durante la carga de las superficies en el vacío en condiciones de aplicación de un potencial alto), efectivamente, se observa un aumento de la velocidad de deformación $\dot{\varepsilon}$ (**Fig. XI-35** monocristales de Pb).

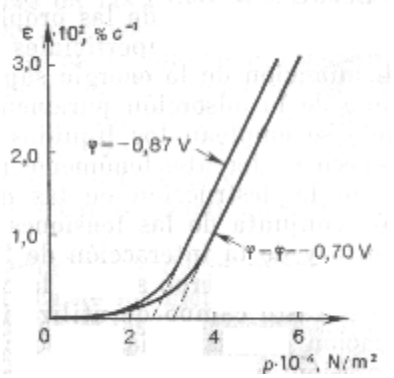


Figura XI-35.-Influencia de la polarización eléctrica de la superficie sobre la velocidad de deformación de monocristales de plomo.

33.-El efecto Ioffe

Cabe señalar que en condiciones de acción disolvente del medio sobre el cuerpo sólido sometido a deformación, puede ponerse de relieve un fenómeno que guarda parecido exterior con el efecto en cuestión, pero que tiene otra naturaleza: se trata de efecto Ioffe, en éste los cristales frágiles, por ejemplo, cristales de sal

gema, pueden deformarse plásticamente en agua no saturada de sal, es decir, durante la disolución de su superficie. En este caso, la manifestación de la plasticidad está relacionada no con la disminución de la resistencia al flujo plástico, como en la plastificación adsortiva, sino con el aumento de la resistencia mecánica de los cristales (resistencia al desprendimiento) como resultado de la disolución de la capa superficial que contiene defectos.

34.-Aplicaciones del efecto Rebínder

La capacidad de los medios adsortivo-activos de facilitar considerablemente la destrucción de los sólidos se utiliza desde tiempos muy remotos durante la trituración (véase el capítulo IV): en la molienda de la mena antes del enriquecimiento por flotación, en la molienda del cemento y en otros procesos de dispersión. Rebínder indica que la trituración fina no puede alcanzarse por vía puramente mecánica: el desarrollo de una superficie enorme requiere la ingerencia de los factores fisicoquímicos para gobernar los fenómenos en las superficies que surgen. En este caso, el papel de la disminución adsortiva de la resistencia mecánica consiste no solamente en facilitar la destrucción del cuerpo sólido, sino también en prevenir la agregación, en destruir los contactos de coagulación que surgen entre las partículas.

Al mismo tiempo, los componentes adsortivo-activos se utilizan en todas partes en la composición de los líquidos lubricantes enfriadores para facilitar los diversos procesos de elaboración mecánica por corte (taladrado, torneado, fresado), de pulimentado y de esmerilado, ya que todos estos procesos están relacionados con la dispersión del material que se elabora. Como ilustración de las posibilidades de utilización de los efectos fuertes de la disminución adsortiva de la resistencia mecánica en estos procesos interviene la aplicación de pequeñas cantidades de metales tensioactivos con bajo punto de fusión durante la elaboración de aceros templados y de aleaciones duras. Así, por ejemplo, en el aglutinante polimérico de las muelas de rectificar, junto con el polvo de diamante se introduce polvo de un metal con bajo punto de fusión. En el curso del trabajo de la muela, debido a la elevación de la temperatura durante el rozamiento, se funden cantidades microscópicas de metal activo, el cual rebaja la resistencia mecánica de los materiales para herramientas que se elaboran, incluyendo las aleaciones duras (composiciones de polvos sinterizados de los carburos de tungsteno y titanio con cobalto). Una disminución brusca de la resistencia mecánica del material sometido a elaboración da la posibilidad de aumentar varias veces la velocidad de elaboración con la elevación simultánea del período de servicio de las propias muelas de rectificar.

Los fenómenos superficiales en los procesos de dispersión no se agotan por la disminución de la energía superficial y de la resistencia mecánica como resultado de la adsorción puramente física de las moléculas. Así, por ejemplo, cuando se emplean los líquidos lubricantes enfriadores, un papel importante pertenece a diferentes fenómenos mecano-químicos y de quimiosorción relacionados con la destrucción de las moléculas de sustancias orgánicas durante la acción conjunta de las tensiones mecánicas, de altas temperaturas en la zona de corte y de la interacción de las moléculas con la superficie recién formada del cuerpo sólido, la cual acusa actividad química elevada.

Un vasto campo de utilización de la acción plastificante del medio es la aplicación de sustancias tensioactivas durante el tratamiento do los metales por presión: en el trefilado, estampado y en los procesos de laminado. La plastificación de las capas superficiales del metal sometido a tratamiento al introducir en los lubricantes componentes tensioactivos disminuye sustancialmente la magnitud de los esfuerzos que es necesario aplicar para realizar estos procesos y conduce al mejoramiento de la calidad de la superficie y a la disminución del grado de acritud (nivel de tensiones internas) en las capas de metal adjuntas a la superficie. Aquí, al igual que en los procesos de corte, se manifiesta simultáneamente también la acción apantalladora universal de las capas de adsorción: éstas se oponen a la adhesión (aparición de contactos de fase) entre la superficie de la herramienta y del material elaborado a costa de su "carácter no desalojable" de la zona de contacto, especialmente en condiciones de quimiosorción.

Es grande el papel de los lubricantes también en el trabajo de los grupos de rozamiento de las diversas máquinas y mecanismos. En este caso las sustancias activas pueden desempeñar una función doble: en las etapas iniciales de trabajo del grupo de rozamiento éstas aceleran el desgaste y, con ello, el ajuste de las superficies de rozamiento; seguidamente, protegiendo las superficies, las mismas aseguran su desgaste mínimo. El estudio del papel jugado por los medios tensioactivos en los procesos de rozamiento y desgaste se destaca como una importante tarea independiente de la mecánica fisicoquímica. A la par con la utilización directa del efecto Rebínder, tiene gran valor la elaboración de los medios para prevenir la acción nociva de los medios activos, en primer lugar, en los casos en que es indispensable el contacto del material con el medio activo.

Como ejemplo característico de manifestación de la disminución adsortiva de la resistencia mecánica puede servir el uso de diversos adsorbentes y catalizadores: la adsorción (quimiosorción) en la superficie de la fase sólida y, por consiguiente, la disminución de la energía superficial y de la resistencia mecánica representan una condición inalienable de su funcionamiento. Aquí se pone de relieve la influencia mutua de la superficie del sólido y de las moléculas del medio: el contacto con la fase sólida facilita la ruptura

y la reestructuración de los enlaces interatómicos en las moléculas que se adsorben; a su vez, estos procesos de adsorción y de reestructuración de las moléculas de adsorbato conducen al debilitamiento de los enlaces en las capas superficiales del catalizador. En este caso, las tensiones internas surgidas en una u otra etapa de preparación de los gránulos pueden ser suficientes para su desgaste intensificado. El proceso de destrucción se acelera por la presión de la capa sobreyacente de gránulos y, con particular fuerza, en el régimen intenso de "lecho fluidificado". Un camino eficaz para prevenir la destrucción acelerada de los adsorbentes y catalizadores es la conformación de la estructura óptima de condensación (de cristalización) con contactos de fase resistentes entre las partículas que constituyen el gránulo.

Las leyes generales -expuestas con anterioridad- de la relación de los efectos de disminución de la resistencia mecánica de los metales duros en presencia de masas metálicas fundidas con el carácter de las interacciones atómicas y el tipo de diagramas de estado, permiten pronosticar la posibilidad de caída catastrófica de la resistencia mecánica de una estructura durante la fusión de aleaciones antifricción y de recubrimientos anticorrosivos cuando se realizan diferentes tipos de soldadura, así como buscar los caminos de protección contra estos fenómenos peligrosos. Al mismo tiempo, en una serie de casos, es posible la protección de las estructuras metálicas que están en contacto con metales líquidos, contra la acción selectiva de la masa fundida sobre los bordes de los granos, por aleación del metal duro con un componente tal que es capaz, sin provocar la disminución adsortiva de la resistencia mecánica, de concentrarse en los bordes de los granos, disminuir su energía e impedir la penetración del metal líquido activo.

Una serie de nuevos resultados se ha obtenido en los últimos años al aplicar los conceptos fundamentales de la mecánica fisicoquímica para el análisis de los procesos desarrollados en la corteza terrestre. Esta dirección geomecánica fisicoquímica considera los procesos de formación y destrucción de las rocas en los cuales se pone de relieve, conjuntamente, el papel de las tensiones mecánicas y de las fases líquidas adsortivo-activas: de las masas fundidas magmáticas, fluidos de alta temperatura y soluciones hidrotermales. Así, por ejemplo, las investigaciones experimentales directas demuestran que las masas fundidas de óxidos y silicatos pueden disminuir varias veces la resistencia mecánica de las rocas; esta circunstancia da la posibilidad de comparar la acción de las masas fundidas magmáticas de composición parecida en fenómenos tales como la formación de fallas en la corteza terrestre.

Haciendo un balance, se puede decir que, dependiendo del carácter de la interacción de los componentes que constituyen el sólido y el medio, así como debido a las particularidades estructurales del sólido y el conjunto de las condiciones exteriores, pueden observarse efectos muy diversos por la forma y por la intensidad de manifestación: facilitación del flujo plástico del sólido o, por el contrario, destrucción frágil por acción de tensiones reducidas, procesos mecanoquímicos en la zona de contacto, activación mecánica de las interacciones de corrosión, procesos que por su carácter se aproximan a la dispersión espontánea (dispersión cuasiespontánea) y verdadera dispersión espontánea que da lugar a la aparición de un sistema coloidal liófilo en equilibrio termodinámico. El complejo y variado carácter de los procesos de interacción de un cuerpo sólido mecánicamente tensado y el medio que está en contacto con éste requiere un minucioso análisis multifacético de las leyes generales y de las condiciones de desarrollo de estos procesos y de su interrelación con el fin de aprovechar conscientemente (o de prevenir) el efecto Rebínder.

CONTENIDO DEL CURSO

PRÓLOGO. (pp 2-3) In memoriam. El autor.

0.-FISICOQUÍMICA DE SUPERFICIES Y COLOIDES. (pp. 4-28) Introduccion. Clasificación de los sistemas dispersos. Importancia de la subdivisión de las partículas dispersas. Influencia de la naturaleza de las interfases. Topología. Clasificación de los sistemas dispersos. Ejemplos de aplicaciones. Características de la química coloidal moderna. Historia. Bibliografia adicional. Problemas.

I.-FENÓMENOS SUPERFICIALES Y LA ESTRUCTURA DE LA INTERFASE EN SISTEMAS UNICOMPONENTES. (pp. 29-58) Algunas relaciones de la termodinámica de la superficie de ruptura en un sistema unicomponente. Naturaleza de la interfase. Exceso superficial de energía libre. Razonamiento más riguroso. Excesos termodinámicos superficiales específicos. Energía superficial y las interacciones intermoleculares en la fase condensada. Trabajo de cohesión. Presión interna. Naturaleza de las fuerzas de cohesión. *Evaluación de* u_{11}. Atracción molecular y constante de Hamaker. Atracción molecular y trabajo de cohesión. Sólidos y energía libre del borde de granos. Influencia de la curvatura de la superficie sobre el equilibrio en un sistema unicomponente. Ley de Young-Laplace. Forma de las gotas y burbujas Ascenso (y descenso) capilar. Ley de Kelvin. Ecuación de Gibbs-Freundlich-Ostwald. Variación de la tensión superficial con la temperatura. Medida de la tensión superficial e interfacial. Consecuencias y aplicaciones prácticas. Energía superficial de sólidos.

II.- FENÓMENOS DE ADSORCIÓN; ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LAS CAPAS DE ADSORCIÓN. (pp. 59 -97) Fundamentos de la termodinámica de adsorción. Adsorción del solvente. Adsorción del soluto. Ecuación de Gibbs. Sustancias tensioactivas y tensioinactivas. Actividad superficial. Sustancias tensioinactivas. Relatividad de la actividad superficial. Adsorción de vapores. Ecuación de Gibbs y mediciones experimentales. Estructura y propiedades de las capas de adsorción en la interfase aire-agua. Capas de adsorción enrarecidas. Regla de Duclaux-Traube. Ecuación de estado de la materia adsorbida. Balanza superficial de Langmuir. Interpretación de la capacidad de adsorción. Ecuaciones de Szyszkowsky y de Langmuir. Consideración del tamaño propio de las moléculas adsorbidas. Consecuencias sobre la estructura de la capa adsorbida. Isoterma de adsorción de Langmuir. Deducción teórica de la ecuación de Langmuir. Otra interpretación de la ecuación de Langmuir. Comentarios acerca de la ecuación de Langmuir. Isoterma de adsorción de Fraundlich. Adsorción máxima. Ecuación de estado de capas de adsorción medianamente concentradas. Estructura y propiedades de las capas de adsorción saturadas. Tipos de películas superficiales. Atracción de las cadenas hidrocarbonadas. Tensioactivos solubles, Ecuación de Van der Waals bidimensional. Reología superficial. Clasificación de las sustancias tensioactivas y el conjunto moderno de sustancias tensioactivas sintéticas. Producción y aplicación de anfifilos. Composición química y biodegradabilidad. Anfifilos naturales.

ADSORCIÓN DE GASES Y VAPORES POR SÓLIDOS. (pp. 97-118) Métodos experimentales para estudiar la adsorción de gases. Importancia de la preparación de la superficie. Calores de adsorción Adsorción física y quimiadsorción. Clasificación. Adsorción física. . Conceptos. Clasificación de las isotermas de adsorción. Estructura superficial de los gases débilmente adsorbidos. Teoría de condensación capilar. Isotermas de adsorción. Ecuaciones de las isotermas. Otros modelos teóricos. Isotermas de adsorción de superficies cristalizadas. Determinación del valor del área de la superficie de un sólido. Calores de adsorción integrales y diferenciales. Otros parámetros termodinámicos de la capa adsorbida. Adsorción química. Isotermas de adsorción de gases quimisorbidos. Calor de quimisorción. Desorción flash. Naturaleza del estado adsorbido.

III.-INTERFASES CONDENSADAS. (pp. 119-146) Fenómenos de humectación. Límites de separación de fases condensadas en sistemas bicomponentes. Efecto de la Presión. Efecto de la temperatura. Trabajo de adhesión. Interpretación molecular de la tensión interfasial. Regla de Antónov.
Adsorción en los límites de separación de fases condensadas. Adsorción de anfifilos sobre sólidos. Isotermas de adsorción. **Uso práctico de la adsorción en interfases de fases condensadas**. Adsorción en los bordes de granos. Ecuación de Young. Humectación y esparcimiento**(s*preading*)**. Humectación selectiva. Calor de humectación. Humectación e interacciones moleculares. Rugosidad. Histéresis de humectación. Superficies solubles o móviles. Esparcimiento sobre líquidos. Cinética de humectación y esparcimiento. Uso de las sustancias tensioactivas para gobernar los fenómenos de humectación y humectación selectiva. Humectación y ángulo de contacto. Aplicaciones. Flotación.

IV.-FORMACIÓN DE SISTEMAS DISPERSOS. (pp. 147-170) Fundamentos de la termodinámica *de los sistemas dispersos.* Formación de partículas por dispersión de una fase macroscópica. Formación de partículas por variación del estado físico o químico del material. Gérmenes críticos de fases nuevas. Efecto de la entropía. Dispersión espontánea. Coloides liófilos y liófobos. La situación intermedia de los sistemas coloidales. Distribución de tamaños de las partículas. Solubilidad coloidal. Fundamentos termodinámicos de formación de gérmenes de una fase nueva. Leyes generales de la formación homogénea de gérmenes (según Gibbs-Volmer). Condensación. Cristalización (condensación) a partir de una solución). Ebullición y cavitación. Cristalización a partir de una masa fundida. Formación heterogénea de la nueva fase. Cinética de creación de los gérmenes de una nueva fase en un sistema metaestable. Velocidad de crecimiento de las partículas de una nueva fase. Régimen de difusión. .-Régimen cinético. Formación de sistemas dispersos por condensación. Métodos químicos de formación de sistemas dispersos. Métodos fisicoquímicos de formación de sistemas dispesos. Procesos de dispersión en la naturaleza y en la técnica.

V.-PROPIEDADES CINÉTICO-MOLECULARES DE SISTEMAS DISPERSOS. (pp. 171-186) Movimiento browniano y difusión en los sistemas coloidales. Difusión. Difusión no estacionaria. Coeficiente de difusión y movimiento browniano. Determinación del número de Avogadro. Movimiento browniano rotatorio. Algunas relaciones de la teoría de las fluctuaciones. Fenómenos osmóticos en los sistemas dispersos. Sedimentación en los sistemas dispersos; métodos de análisis de dispersión por sedimentación. Análisis por sedimentación. Sedimentación en un sistema monodisperso. Sedimentación en un sistema polidisperso. Otras funciones de distribución de tamaños. Límites de uso del método de sedimentación, Equilibrio de sedimentación-difusión en sistemas dispersos. La sedimentación de las partículas de la fase dispersa. Aplicación de centrífugas para el análisis de dispersión. Limitaciones del método. Uso de centrífugas. Combinación con difusión. Métodos experimentales y tratamiento de los resultados.

VI.-PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS SISTEMAS DISPERSOS. (pp. 187-198) **Dispersión de la luz por partículas pequeñas [conforme a Rayleigh]. Dispersión por una única partícula, con luz incidente polarizada en un plano. Dispersión por un conjunto de partículas diluidas. Dispersión por una onda incidente no polarizada. Ley de Bourguer - Lambert – Beer. Propiedades ópticas de los sistemas dispersos al aumentar las dimensiones de las partículas y con la absorción de la luz por las mismas. Partículas conductoras y partículas coloreadas. Anisotropía de polarizabilidad. Birrefringencia.** Dispersión de la luz por fluctuaciones de la concentración. **Partículas grandes y el gráfico de Zimm**. Nefelomería. Ultramicroscopía. Rayos X.

VII.-PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LOS SISTEMAS DISPERSOS. (pp. 499-236) Ideas generales acerca de la naturaleza de la doble capa eléctrica y de los fenómenos electrocinéticos. Fenómenos electrocinéticos. El modelo de la doble capa de Helmholtz. .-Fundamentos de la teoría de la estructura de la doble capa eléctrica. La estructura de la doble capa. Capa de Stern-Graham. Tratamiento cuantitativo de la capa de Stern. Capa difusa de Gouy-Chapman. Segunda integración de la ecuación de Poisson-Boltzmann. Caso de una superficie fuertemente cargada. Análisis de las ecuaciones. Análisis general de la dependencia del potencial con la distancia. Capas iónicas curvadas. Fundamentos de la teoría de los fenómenos electrocinéticos. La relación de reciprocidad de Onsaguer. Carácter de los desplazamientos recíprocos de las fases-Potencial zeta. Propiedades eléctricas de los sistemas dispersos libres. Electroforesis. Características de las partículas migrantes. Aplicaciones. Conductividad eléctrica y propiedades dieléctricas de los sistemas dispersos libres. -Conductividad. Constante dieléctrica. Corriente de sedimentación. Potencial de sedimentación. Efecto de suspensión. Particularidades de las propiedades eléctricas y de filtración de los sistemas dispersos ligados [diafragmas y membranas porosos]. Características de filtración de los sistemas dispersos ligados. Ósmosis inversa. Equilibrio de Donnan. Conductividad eléctrica de los diafragmas y las membranas. Electrodiálisis. Superconductividad capilar. Conductividad eléctrica de los diafragmas y las membranas. Ascenso electroosmótico. Corriente de flujo. Potencial de flujo. Comentarios y aplicaciones. Influencia de los electrólitos

sobre la estructura de la doble capa eléctrica y los fenómenos electrocinéticos. Intercambio iónico. Intercambio iónico con electrólitos indiferentes. Punto isoeléctrico y cambio de signo del potencial superficial. Intercambio iónico con electrólitos no indiferentes. Sustancias anfóteras. Intercambiadores iónicos. Intercambio iónico en la naturaleza y la técnica. Fenómenos electrocapilares. Ecuación de Lippman.

VIII.-SISTEMAS COLOIDALES LIÓFILOS. (pp. 237-256) Condiciones de formación y de estabilidad termodinámica de los sistemas coloidales liófilos. Enfoque cinético de la formación espontánea de un sistema disperso. stabilidad. Emulsiones críticas como sistemas coloidales liófilos. Formación de micelas en las soluciones de sustancias tensoactivas. La concentración micelar crítica. Termodinámica de formación de micelas. Entalpía de micelización. Punto de Krafft. Dificultad de formación de agregados submicelares. Estructura química y capacidad de formar micelas. Punto de enturbiamiento. Soluciones concentradas de surfactantes: micelas anisométricas, cristales líquidos liotrópicos, cristales. Formación de micelas en medios no acuosos. Solubilización en las soluciones de surfactantes; formación de microemulsiones. Distribución de la sustancia solubilizada en el sistema. Solubilización de colorantes. Solubilización de sustancias polares. Catálisis micelar. Microemulsiones. Sistemas coloidales liófilos en dispersiones de sustancias macromoleculares. Coacervación. Coloides liófilos y liófobos. La química macromolecular.

IX.-CAUSAS GENERALES DE DESTRUCCIÓN Y ESTABILIDAD RELATIVA DE SISTEMAS DISPERSOS LIÓFOBOS. (pp. 257-284) La estabilidad de sedimentación y de agregación de los sistemas dispersos. Papel del movimiento térmico. Estabilidad de agregación. Estabilidad de sedimentación. Peptización. Coagulación. Películas finas y presión de acuñamiento. Efectos capilares de primer género. La teoría macroscópica de las fuerzas de van der Waals. Caso de tres fases diferentes. Caso de partículas de tamaño finito. Medición de la constante de Hamaker. Energía de interacción específica de dos superficies planas paralelas. La condición de estabilidad a la agregación de sistemas dispersos. Factores de estabilización de los sistemas dispersos. Cinética de adelgazamiento de las películas interfasiales. Películas interfasiales móviles. Componente electrostática de la presión de acuñamiento y su papel en la estabilidad de los sistemas dïspersos. Teoría DLVO. Expresión completa de la presión de acuñamiento y la energía de interacción. Películas negras. Barrera mecánico-estructural. La "elasticidad" de la barrera. Estabilidad frente a la coagulación. Cinética de la coagulación. Resolución en la rama ascendente. Partículas interactuantes a distancia (Coagulación lenta). Coagulación ortocinética. Influencia de la destilación isotérmica sobre la disminución del grado de dispersión. Cinética de la destilación isotérmica

X.-PARTICULARIDADES DE LA ESTRUCTURA, ESTABILIDAD Y DESTRUCCIÓN DE SISTEMAS DISPERSOS LIÓFOBOS. (pp. 285-318) Aerosoles. Aplicaciones. Características de estabilidad, sedimentación, Carga de las partículas de aerosoles. Potencial de sedimentación. Formación de aerosoles. Estabilidad de los aerosoles. Espumas y películas espumosas. Producción de espumas. Destruccion de las espumas. Variación del espesor de las películas. Estabilidad de las películas y presión de acuñamiento. Tensión de película. Variación del grado de dispersión de las espumas. Variación de la altura de la capa de espuma. Aplicaciones de espumas. Emulsiones y películas de emulsión. Obtención de emulsiones. Efecto de la estructura química de los emulgentes. Regla de Bancroft. El equilibrio hidrófilo - lipófilo (HLB). Relación hidrófila-oleófila (RHO). Estabilización con polvos. Barrera mecánico-estructural. Destrucción de emulsiones. Membranas celulares. Suspensiones y soles. Estabilidad de soles y suspensiones. Comprobación experimental de la estabilidad termodinámica a la coagulación. Estabilización de soles y suspensiones. El proceso de coagulación. Coagulación de los soles hidrófobos mediante electrólitos. La teoría DLVO (y y regla de Schulze-Hardy). Agregación reversible. Distintas situaciones de coagulación. Heterocoagulación. Acción detergente. Microcapsulación. Lavado. Formulación de detergentes. Detergentes termorregulables. Microcapsulación. Sistemas con medio de dispersión sólido.

XI.-FUNDAMENTOS DE REOLOGÍA DE SISTEMAS DISPERSOS. (pp. 319-351) Bases de la reología. Comportamiento elástico. Comportamiento viscoso. Comportamiento plástico. Modelos compuestos. Comportamiento viscoelástico. Modelo de Maxwell y de Kelvin. Aparición de tensiones. Comportamiento viscoplástico. Modelo de Bingham. Comportamientos más complejos. Formación de estructuras en los sistemas dispersos. Resistencia mecánica. Contactos de coagulación. Tixotropía. Contactos de fase. Mediciones experimentales. Estructuras dispersas. Estructuras de coagulación. Estructuras con contactos de fase. Control de las propiedades mecánicas de los sistemas dispersos. Propiedades reológicas de los sistemas dispersos. El módulo de elasticidad. Viscosidad de los sistemas dispersos. Sistemas dispersos ligados. Efecto de las vibraciones. Restablecimiento de los contactos entre partículas. Aplicaciones. Fenómenos fisicoquímicos en los procesos de deformación y destrucción de los sólidos. Efecto Rebínder. Influencia de la naturaleza química

del sólido y del medio sobre la disminución adsortiva de la resistencia mecánica. El efecto Rebínder. La función de la estructura real de un sólido y de las condiciones exteriores en la manifestación de los efectos de influencia adsortiva del medio sobre las propiedades mecánicas de los sólidos. Efecto de los medios adsortivo-activos. Plastificacion adsortiva. El efecto Ioffe. Aplicaciones del efecto Rebínder.

CONTENIDO DEL CURSO (pp. 352-355)